

## 化学実験実習での実験的手法と理論的手法の融合

- サイエンス・パートナーシップ・プロジェクトおよびサイエンスキャンプ : 「量子化学入門 (コンピュータ計算と化学実験)」を通じて -

和佐田裕昭、橋本智裕、和佐田 (筒井) 祐子

(2008 年 12 月 15 日受理)

### Combination of experimental and theoretical approaches in a chemical experiment course

- Science Partnership Project and Science Camp : Introduction to Quantum Chemistry (Computation and Experiment) -

Hiroaki Wasada, Tomohiro Hashimoto, Yuko Wasada-Tsutsui

サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト、サイエンスキャンプを通じて化学の実験実習に対するひとつの試みを行った。物理化学的な観点から実験的手法と理論的手法を組み合わせることで、化学の本質である電子の運動へ自然に関心を向ける教育カリキュラムが可能となる。物理化学を題材にすることで、自然科学における数学的取り扱いの重要性を認識させることもできる。

#### 1、はじめに

平成十九年夏に三日間にわたって、科学技術振興機構と岐阜県先端科学技術体験センター・サイエンスワールドによる「サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト」ならびに「高校生のためのサイエンスキャンプ」が実施された。科学技術に興味を持つ岐阜県内の高校生が大学の研究活動に参加する企画である。我々は、化学の立場からこれに協力した。この企画の主旨は、科学に興味を持つ次世代を担う若者達に、大学で行われている研究を垣間見せ、彼らの興味を一層ひきたて、将来の科学の担い手として活躍するモチベーションを高めるというものである。将来を担う大学外の若い人々に対するサポートは、我々大学関係者が行うべき最

も意味のある地域貢献のひとつである。

昨今の状況を見ると言葉だけが先走り、何かかけ声のようなもので学問が作られると錯覚、あるいは幻想に皆が陥っているのではないかと思うことすらある。いわゆる冠さえできれば新しい学問ができるかのように走り回っているのが、昨今であると思えてならない。ただ傾向として言えることは、古い考えを打ち破り、新しい創造に寄与するのは、多くの場合、若い人々であるということである。大学での研究と教育に携わるものは、将来の学問の発展、創造に責任を持つのであるから、若い人々への学問的責任を重視すべきであろう。したがって、最重要の地域貢献のひとつとして地域の若い人々に対する学術的提供を挙げるのは当然のことである。

今回の企画への協力を意味のある地域貢献のひとつと考えたのはこのゆえである。

さらに、我々は化学実験教育での理論化学的方法の充実を検討していた。そこで今回の企画をモデル実験の好機ととらえ、検討してきた内容に沿ったものを採用してみた。本論文では、今回の企画について報告しつつ、理論化学的な内容を含んだモデル実験の概略について述べる。

化学は無機化学、有機化学、物理化学と分類されることが多い。無機化学、有機化学という分類は扱う対象に由来する。有機化学は生物由来の物質を、無機化学は有機化学の対象以外を扱う分野であった。対象による分類からはじまった無機化学や有機化学とは色合いを異にして、物理化学は、化学現象を支配する原理、機構を研究する分野としてはじまったと考えればよいだろう。大まかに化学を眺めると、生物に関係する分野としての有機化学、非生物に関係する分野としての無機化学、化学全体を覆う原理を扱う分野としての物理化学となる。しかし、このような分野の分類や定義づけは、各分野の自然な発展によって次第に不明瞭となり、生物無機化学とか、物理有機化学など複合的な分野も現れている。

今回、我々はおもに物理化学的観点からテーマ設定を行った。これは、現在の化学分野の研究では、物理化学的な方法論、特に理論化学的な方法論を利用することが重視されてきているからである。ここでいう理論化学的な方法論とは、量子力学、統計力学にもとづいたコンピュータ実験、数理実験ともいうべきものを意味する。すなわち、コンピュータや数学的处理を利用して、物理学の第一原理からの演繹的な思考にもとづいて化学現象を扱うことを意味している。この流れは近年ますます加速しており、やがては化学の応用である他分野へも急速に波及すると思われる。しかし、多くの実験系分野では、コンピュータあるいは数学的处理を利用した研究に関しての経験が少ないためか、この種の方法に対する偏った考えもあるようである。そこで、我々は、若い人々には、その動機づけの段階から実験的方法と同じ重みで理論的方法

に関心を持たせたいと考えた。

分子軌道法をはじめとする理論化学的手法を化学教育に積極的に導入することの重要性は、米国化学会の化学教育専門誌 *Journal of Chemical Education* に数多くの理論化学系の論文が発表されていることからわかる<sup>16</sup>。この傾向を一層強め、岐阜大学での実験教育において電子状態理論に関する内容、特に分子軌道法の内容をより充実させたいと考えている。この意味でも、今回の企画は、我々が大学で授業として実施している化学実験カリキュラムの改善に関する研究として得るものが大きいと期待される。

## 2、実施項目

以下に今回実施した内容の項目を挙げる。

- (1) 実験器具の洗浄と滴量の概算
- (2) 金属イオンの検出限界
- (3) 溶媒と環境の溶液の色への影響
- (4) 吸光度測定
- (5) 関数の近似法
- (6) 分子軌道法計算
- (7) プレゼンテーション

各項目の概略に関しては、経過・結果および考察の中で述べる。各実施項目における実験手順、その他の詳細については論文付録を参照されたい。実験中のいくつかの写真、分子軌道法計算で作成した分子軌道関数の三次元等値面図はウェブサイトに掲載する予定である。

## 3、経過・結果および考察

化学を研究するにあたっては、化学現象の根底にある化学理論の正確な習得が必要である。それとともに実験科学である化学では、実験技術の修得・向上が求められる。化学現象の測定、化学物質の合成や分析のため、物理化学、無機化学、有機化学に関する実験技術の習得が必須なのである。つまり、化学理論に対する知識と実験技術の両方について、バランスのとれた学習が必要である。しかし、これまでの化学教育は伝統的に実験中心のものであった。このため、化学を支配する理論の背景を探るとの意識が希薄化してきたきらいがある。これはさらに進ん

で、全体の中で自分の分野がどこに位置するかといった相対化された学問観を持たない立場の遠因となっていると考えられる。相対化された感覚を持たない、持てない立場の危うさについては、すでに東北大学五十年史においても指摘されているところである<sup>7)</sup>。

化学理論についての知識不足は、たとえば卒業研究等の段階においてすら、自らの行っている化学的操作の原理もわからないということを引き起こしたりする。もちろん、現在自分が携わっている卒業研究テーマと直接は関係しないと思える理論を無視する行き方は、見かけ上の成果を速く生み出す効果はあるかも知れない。しかし、それは誤っている。自分が行う操作はどのような原理によるものか、どのような物質が使われているのか、そしてその物質の構造はどうなっており、それがどのような反応をしているのか等を調べ、考えた上で実験を行う（あるいはその逆でもよいが）姿勢を日々意識的に追求することで、バランスの取れた研究が達成されるのである。少なくとも学部四年間は基礎的な理論的知識の集積と、基本的な実験技術の習得のために費やすことが、将来性を高める近道ではないだろうか。十分な意味を知らずに作業をこなすだけではなく、バランスのとれた物理学、化学、生物学等の知識と、基本的な実験技術を持った上で自らの研究テーマを考えることができる人を育てるべきだからである。

このように実験と理論のバランスが重要との立場から、今回は実験編と理論編の二本立てとした。そして、両編を通じて化学現象を決定している最大の原因は、電子の運動であるとの認識へ導くよう配慮した。

なぜ電子の運動が化学現象決定の最大要因となるのかについて簡単に述べておく。化学の本質は分子論であることは周知のことである。したがって、化学現象の理解とは分子の運動を理解することである。分子は原子核によって構成される分子骨格と、その中を運動する電子からなっている<sup>8)</sup>。すなわち、分子の運動を理解することは、分子骨格の運動と電子の運動を理解することになる。分子骨格の運動と直接関係する

エネルギーには分子骨格の並進エネルギー、分子骨格の回転エネルギー、分子骨格の振動エネルギーがある。さらに分子は電子エネルギーを持つ。電子エネルギーは、電子の運動エネルギー、電子間の相互作用エネルギー、電子と分子骨格の相互作用エネルギーの総体である。分子系の各種エネルギーの中では、電子エネルギーの絶対値が圧倒的に大きい。このため、分子の基本的な性質はおもに電子の運動によって決定されることになる。

たとえば、水分子を B3LYP/6-31G(d) という計算方法で取り扱った場合、内部エネルギー（並進、回転、振動、電子の諸エネルギーを全て考慮したもの）の値が、 $-76.384955$  a.u. (a.u. は原子単位) であるのに対して、電子エネルギーの値は、 $-76.408954$  a.u. である<sup>9)</sup>。すなわち、電子エネルギーと内部エネルギーの差は、0.03% 程度しかない。これが化学現象は電子の運動によって決定される、電子が化学現象を支配しているとされる理由である。つまり、分子の化学を知ることとは、電子の運動様式を知り、電子が分子中のどこに存在する可能性が高いかを知ることと同義である。さらに進んで電子の運動を制御し、思い通りに電子をあやつる可能性を常に模索するのが化学なのである。

### 3 - 1 実験編

ここでは今回実施したうちの実験編について述べる。

#### (1) 実験器具の洗浄と滴量の概算

化学実験ではビーカーやフラスコなど、ガラス器具を使用することが多い。実験を適切に行うためには、使用する器具が清浄でなければならない。実験事故を防ぐという安全対策上からだけではなく、器具を通じて実験系に汚染等が持ち込まれ、結果の精度が低下するのを防止するためでもある。しかし、完璧を求めるあまり時間をかけさえすればよいというものでもない。どのような実験には、どの程度の洗浄を行えばよいかが、過去の経験からわかっていることも多いからである。

ここでの洗浄実験は通常のガラス器具を洗剤で洗浄し、洗剤泡を全て洗い流した後に、さらに何回程度水ですすげばよいかを体験するものである。具体的には、洗剤泡が切れた段階では純水を器具に満たすたびに、ガラス壁面の残留洗剤濃度が約十分の一程度になるという経験則<sup>10</sup>を利用した。約 1 ppm 以下まで残留洗剤の濃度を低下させるにはどうすればよいかを考えさせるものであった。

滴量の概算の実験では駒込ピペットを利用した。駒込ピペットは溶液を扱う際に頻繁に使用される器具である。正しく使用した場合、滴下される溶液一滴あたりの体積はほぼ一定である。そこで、一滴あたりのおおよその体積をあらかじめ調べておくことで、液量を見積もるための簡易器具とすることができる。

今回の実験では、駒込ピペットに脱イオン水を吸い上げた後、目盛り付き試験管またはメートルグラスに 1 ml および 2 ml になるまで滴数をカウントしながら滴下させた。この測定結果から一滴あたりがおおよそ何 ml に相当するかを概算させた。

これら実験は非常に簡単なものであったが、化学をはじめとする自然科学が、過去の経験の上に築かれていること、そして、その経験にもとづいた手順を遵守することが重要であること、厳密性を追求し過ぎなくてもよいこと等を知らしめる効果を持った。また、自然科学の実験は、さまざまな場面で行われると想定され、器具が常に整っているとは限らない。したがって、工夫と概算が役立つ場合が多い。今回の経験を通じて、将来研究上で困難な場面に遭遇した際にも、工夫によって克服できるとの意識を持てるようになるものと期待される。

## (2) 金属イオンの検出限界

ここでは、「無いこと」と「見えないこと」は異なることを体験するとともに、物事には限界があることを認識させようとした。

具体的には、硝酸ニッケルの水溶液を五倍に希釈する作業を繰り返し、どの程度の希釈倍率まで、今回用いた化学的手法でニッケルイオン

が検出できるかを調べたのである。自らの手で溶液を希釈することで、最初にあったニッケルイオンがどこにも紛失してはいないことを確認しながら、かつ希釈した溶液内には実は莫大な個数のニッケルイオンが含まれていること認識させることができる。化学物質の濃度にはモル濃度が使用される。1 mol は  $6.02 \times 10^{23}$  個に対応する物質質量であり、たとえば約 0.1 mol/l の硝酸ニッケル水溶液を 5<sup>6</sup> 倍程度に希釈したとしても、希釈後の溶液中にはまだ莫大な数のニッケルイオンが含まれている。しかし、ある希釈倍率より濃度が低くなると、もはや今回用いた方法ではニッケルイオンが検出できなくなってしまうことを観察できる。試験管中にはニッケルイオンが非常に多く存在しているにも関わらず、検出できない。つまり、ニッケルイオンがそこに「無い」のではなく、「見えない」状態になったのである。ニッケルイオン検出と非検出の判定の境を見た瞬間（これは赤色沈殿の発生で判定できる）、驚きの声をあげる人もあり、我々の目的は非常にうまく達成できた。

我々は、「無いこと」と「見えないこと」が異なることを認識させることは、自然科学教育で最も重要なことのひとつであると考えている。なぜならば、我々は自然に働きかけて、その応答を観測して自然の様子を探るからである。もし、働きかけても応答がないならば、それは何も無いと判断してしまいがちである。たとえば、空気は見た目には透明で、何も無いかのようだが、窒素や酸素などで満たされていることを、我々は知っている。つまり、見えなくても何も無いとは限らない。適切な方法を用いれば、その存在を観測することができる可能性がある。あるとか無いとかの判断をするには、非常に慎重な姿勢が求められる。この姿勢が自然科学研究の基本的な態度のひとつであり、必ず習得せねばならないものである。今後、若い人々が自然科学者へ向かう過程でこの姿勢の大切さを意識し続けていくことを期待している。

## (3) 溶媒と環境の溶液の色への影響

検出限界の実験では発色について見た。ここ

では物質の色と化学的環境との関係や、さらに進んで電子状態との関係を認識させることを意図した。

実施したのは、塩化コバルトをアセトンおよび純水に溶解させて、発色の違いを観察するソルバトクロミズムに関する実験である。実験前の解説では、光と分子の相互作用を通じて分子内の電子状態が、外に見える性質にどのように関係しているかに注意が向かうよう配慮した。

溶媒のアセトン分子および水分子は、溶質のコバルトイオンに配位結合する。この際、溶媒分子の種類によって配位数が異なる。配位数が大きいほど、コバルトイオン内の電子は、配位子が作る環境（配位子場）から大きな影響を受ける。配位子場の影響によって電子の運動様式が分裂する。これが配位子場分裂と呼ばれるものである<sup>11</sup>。配位子場分裂の大きさによって、溶媒和イオンが吸収する光の波長が異なる。分子が光エネルギーを得ると、配位子場分裂で生じた低エネルギー軌道中の電子が高エネルギー軌道へ遷移する。配位子場分裂の程度によって、吸収される光量子のエネルギーが異なる。今回の例では、六配位体となり配位子場分裂が大きい水和物の場合は、高エネルギーの青色光が主に吸収されるため、その補色の赤色に見える。これに対して、四配位体となり配位子場分裂が小さいアセトン和物では、低エネルギーの赤色光が吸収されるため、青色溶液となる。このような溶媒と環境が溶液の色に及ぼす影響を観察した。さらに、アセトン和物溶液に水を加えると溶液は速やかに赤色に変化することを観察し、コバルトイオンに対する親和性が溶媒の種類によって異なることを予想させた。

金属イオン溶液の色は、溶媒環境の違いに起因する化合物中の電子状態に左右されることを知ることで、電子状態理論への実験的観点からの接近ができたのである。

#### (4) 吸光度測定

光と物質の相互作用は分析化学などにも広く応用されている。そこで、ソルバトクロミズム実験に続き、分光光度計を用いた実験を行った<sup>12</sup>。

はじめに硝酸クロム水溶液の吸光度を二十数波長で測定して、吸光度スペクトルを作成した。次いで、作成したスペクトルから最大吸光波長を決定した。さらに、ランベルト・ベールの法則を用いて、最大吸収波長でのモル吸光率を算出した。モル吸光率とは、1 cm の光路長を持つ 1 mol/l の溶液中を光が通過する際に、どの程度の光が吸収されるかに関係する指標である。

入射する光の強さを  $I_0$ 、透過した光の強さを  $I$ 、吸光度を  $A$  としたとき次の関係が成り立つ。

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right).$$

吸光度とモル濃度、光路長およびモル吸光率の間には、

$$A = \epsilon cl$$

の関係がある。 $c$  は溶液のモル濃度、 $l$  は光路長、 $\epsilon$  はモル吸光率である。

この関係は溶液が濃ければ濃いほど光がよく吸収され、溶液内を通過する距離が長ければ長いほど光がよく吸収されるという常識的な観点を定式化したものである。自然科学の特徴のひとつは、常識的なものの見方を数式で表現することである。ひとたび数式化ができると、ある種の対象について普遍性が生じて適用範囲が広がる。したがって、特に大学レベルでは、たとえ実験系分野であっても、数式を自由自在にあやつることができるように最大限の努力が重要であることを知らしめたいと考えた。

### 3 - 2 理論編

ここでは実験編に引き続いて実施した理論編について述べる。理論編では数学的内容と理論量子化学的内容を扱った。具体的には、関数の近似と分子軌道法計算を取り上げた。関数の近似では、理論的な量子化学計算の根底にある近似の考え方を体験させた。また、分子軌道法計算では、分子の最安定構造を決める要因を分子の電子状態にもとづいて考察させた。

#### (1) 関数の近似

洗浄実験および滴量の概算実験の背景にもあったように、研究の目的に応じて追求する厳密

性の程度は変わり得るものであり、概算が大切であるとの考え方を理論編の最初の場面でも取り上げることにした。

はじめに指数関数

$$f(x) = e^x$$

を考察の対象とした。この関数を原点でマクローリン展開し、 $x$  に関して一次から五次までの近似関数を作成した。

$$f(x) \approx 1 + x$$

$$f(x) \approx 1 + x + \frac{1}{2}x^2$$

$$f(x) \approx 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3$$

$$f(x) \approx 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \frac{1}{24}x^4$$

$$f(x) \approx 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \frac{1}{24}x^4 + \frac{1}{120}x^5$$

指数関数の近似関数 1~5

厳密な指数関数およびその近似に対して、 $x=1.0$

から  $x=4.0$  まで 0.2 間隔で関数値を算出して比較

表 指数関数およびその近似関数 1~5 の関数値

$x$	$\exp(x)$	近似 1	近似 2	近似 3	近似 4	近似 5
1.0	2.718	2.000	2.500	2.667	2.708	2.717
1.2	3.320	2.200	2.920	3.208	3.294	3.315
1.4	4.055	2.400	3.380	3.837	3.997	4.042
1.6	4.953	2.600	3.880	4.563	4.836	4.923
1.8	6.050	2.800	4.420	5.392	5.829	5.987
2.0	7.389	3.000	5.000	6.333	7.000	7.267
2.2	9.025	3.200	5.620	7.395	8.371	8.800
2.4	11.023	3.400	6.280	8.584	9.966	10.630
2.6	13.464	3.600	6.980	9.909	11.813	12.804
2.8	16.445	3.800	7.720	11.379	13.940	15.374
3.0	20.086	4.000	8.500	13.000	16.375	18.400
3.2	24.533	4.200	9.320	14.781	19.150	21.947
3.4	29.964	4.400	10.180	16.731	22.299	26.085
3.6	36.598	4.600	11.080	18.856	25.854	30.893
3.8	44.701	4.800	12.020	21.165	29.853	36.456
4.0	54.798	5.000	13.000	23.667	34.333	42.867

指数関数の場合、ある程度の  $x$  の範囲までは、五次近似（より考察範囲を限定すれば三次近似）程度で、厳密な場合とよく一致した結果を得ることができる。これをより認識させるためにグ

を行った。

次に、指数関数以外の例として正弦関数

$$f(x) = \sin x$$

についても、 $x$  の一次から五次までのマクローリン展開による以下の近似関数

$$f(x) \approx x$$

$$f(x) \approx x - \frac{1}{6}x^3$$

$$f(x) \approx x - \frac{1}{6}x^3 + \frac{1}{120}x^5$$

正弦関数の近似関数

と厳密な正弦関数を用いて、 $x = 0.0$  から  $x = 3.2$  まで 0.2 間隔で関数値を算出して比較を行った。これらの計算実験から各近似が厳密な関数の振舞いからどのようにずれて行くのかを調べることができる。ここでは、例として指数関数およびその近似関数 1~5 についての計算結果を下表に示してある。

ラフを描かせて、ある範囲までは見かけ上グラフが重なり区別がつかなくなってしまうことに注意を向けた。そして、最初のうちは区別がつかなかったグラフが、 $x$  の値が大きくなるにつれ

次第に厳密な値からずれはじめることを観察させた。さらに近似関数の各項の振舞いを観察させ、それら担っている補正の役割・意味を理解させた。

ともすると厳密性だけを追求しているとの誤解から、理科系の言葉としての数学的な取り扱いを複雑で難しいものと考えてしまう傾向がある。しかし、上述の計算実験が示すように、自然科学では厳密性だけを追求しているのではない。できるかぎり単純な方法・考え方で現象を説明するためにも、さらに進んで新たな予想、予測を導くためにも、数理的な取り扱いが重要なのである。数理系以外の分野（数理系以外の自然科学分野の一部）で見られる数学的な取り扱いに対する拒否反応には、厳密と近似の関係や近似の有効性についての知見が実はすぐ手の届く範囲にあることを学ばなかったことに、あるいは学べなかったことに起因しているものがあるのかも知れない。そこで、ここでは自然科学を学びはじめる段階の人たちに、少なくとも整関数に関しての取り扱いを知るだけで、かなりの場面に適用できる精度で近似値を求められる事実を知らしめたかったのである。近似を有効に使った経験があれば、将来、初等解析学に接してこれらの近似自体を導出する過程を学ぶ際に、自然科学研究に対するその意義をより適切にとらえられるだろう。ここで採用した数式例およびその他を、今後の学部の実験教育にも適用したいと考えている。

## （2）分子軌道法計算

電子状態理論は、量子力学にもとづいて電子の運動様式を記述するための理論的アプローチの総称である。電子状態理論の方法のなかで、広く利用されているものに分子軌道法<sup>13-15</sup>がある。昨今の化学分野の論文等では、それがたとえ実験的内容を主としたものであっても、分子軌道法を利用した内容を含む場合が非常に増えている。先にも述べたように、化学は電子の運動によって規定される部分が非常に大きい。したがって、電子状態理論の方法が、化学の様々な分野に浸透するのは自然な流れである。我々

は、理論編の最終段階として、そして一連の実験の最終段階として、分子軌道法計算を使った簡単なコンピュータ実験を行った。これら一連の実験の流れが、我々が学部の実験教育で展開すべく検討してきた内容のモデルである。

分子軌道法計算は、我々が名古屋大学情報連携基盤センターニュースに発表した論文<sup>15,16</sup>を参照しつつ行った。本論文の付録には PDF ファイルとしてダウンロード可能（ダウンロード先の URL は参考文献の項を参照のこと）なもの<sup>15</sup>を、名古屋大学情報連携基盤センターの許可を得て転載した。分子軌道法計算に使用したプログラムは Gaussian 03<sup>17</sup>である。計算レベルならびに基底関数は本論文の付録に記載してある。分子軌道情報をリアルタイムで図形化する必要がある場合には、岐阜大学の研究室と名古屋大学情報連携基盤センターをインターネットを通じて結び、名古屋大学のシステムを遠隔操作してこれを実施した。

はじめに練習的な計算として、水分子の分子構造の決定、エチレン分子の分子構造の決定とその分子軌道関数値の出力、アンモニア分子の反転反応の遷移状態の決定および振動解析を行った。

分子軌道のデータは大量の数値として出力される。したがって、分子軌道そのものを解析するためには膨大な数値データを処理する必要上から、コンピュータの使用が必須事項となる。しかし、最初からコンピュータに頼り切ってしまうと、分子軌道とはどのようなものであるかについての認識がおろそかになってしまう。我々は、何をやっているのかをしっかりと理解したうえで、研究作業を行うことが大切であると考えている。したがって、コンピュータを用いた作図においても、何をしているのかを理解するための中間的ステップを置いた。これは、分子軌道法計算によって得られた数値データを元に、手作業で分子軌道図を作成するものである<sup>16</sup>。具体的には、水分子とエチレン分子の座標データと分子軌道の係数データを用いて、水分子の  $1a_1$  軌道、 $2a_1$  軌道、 $1b_2$  軌道、エチレン分子の  $2a_g$  軌道、 $1b_{1u}$  軌道、 $3a_g$  軌道等をグラフ用紙に手作業

で描かせた。手間のかかる作業であるが、この手作業をとおして、コンピュータでは手作業と同じ内容のことを、大規模かつ精密かつ高速に行っているに過ぎないとの認識が持てるのである。これによって自分が行なう研究上の手順がどのような意味を持つかを理解しつつ進められるようになる。訳もわからずやみくもに突き進むのではなく、一步一步基礎を固めながら、そして後ろを振り返りながら、未知の解明に向かって進む地道な作業の積み重ねが研究の流れであることを認識させたかったのである。

この後、十種の研究テーマを提示（詳細は本論文の付録を参照のこと）した。検討の結果、これらの中からビニルアルコール分子における立体配座の違いとエネルギーの関係についての研究とエタン分子の分子内回転ポテンシャルエネルギー曲線の研究を扱うことになった。どちらも対象とする分子の構造を理論的に最適化しつつ分子軌道の形を調べ、特定の構造が他の構造よりも安定または不安定になる理由を考えるというものである。

エタン分子に関する計算から、ねじれ型配座が重なり型配座より約 3 kcal/mol だけ安定になるとの結果を得た。この結果は有機化学でよく知られたものであるが、ここでは分子軌道を詳細に検討することで、その理由を考えさせた。そして、重なり型配座の場合、メチル基の C-H 結合に対応する占有分子軌道が互いに接近しているため、電子間の相互作用が大きくなり不安定化が増大するとの見解に至った。

ビニルアルコール分子の研究においては、水酸基の方向の違いによって安定性の異なる二種類のエネルギー極小構造を得た。エタン分子の場合と同様に、安定性が異なる理由を考えさせた。そして、水酸基酸素の非共有電子対に対応する分子軌道とビニル基上の水素原子との相互作用が重要な鍵となっている可能性を指摘するに至った。この相互作用が重要であることは、水酸基の酸素原子 - 水酸基が結合した炭素原子 - 水酸基が結合した炭素原子と結合した水素原子の三個の原子がなす結合角を調べることにしても裏づけられる。

エタン分子およびビニルアルコール分子に関する結果は、より詳しくかつ精密な相互作用解析を行うと興味深い内容になるが、今回の企画では時間切れとなり、ここまでとせざるを得なかった。今後これらの内容も学部での実験、実習教育で取り上げたいと考えている。

### 3 - 3 プレゼンテーション

企画の最後に、三日間にわたって実施してきた実験・計算、研究について、合同発表会で口頭発表を行った。我々のグループでは、約十枚のスライドデータを作成し、Microsoft PowerPoint を利用して発表を行った。分子の性質を理解するための鍵となるいくつかの分子軌道の等値面図は、3D AVS Player<sup>18</sup> を使用してパソコン画面の動画として提示した。

発表会に向けてのデータ整理、発表用の資料作成、発表練習等を行うことも今回の企画の重要な目的のひとつであった。研究では、構想を練り具体的計画を作成すること、計画に沿って実験・調査を実施すること、結果の検討・考察を行うこと、結果をまとめて発表することが一連の流れとしてあるからである。そればかりでなく、多くの人の前で、自分たちが行ってきたこと、伝えたいことをわかりやすく説明する経験としても、最後のプレゼンテーションは重要な意義があった。

### 4. まとめ

今回の企画は、科学技術振興機構主催の「サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト」ならびに岐阜県先端科学技術体験センター・サイエンスワールド主催の「高校生のためのサイエンスキャンプ」に協力して実施したものである。これは、理科系分野への志向を持つ岐阜県内の高校生が、岐阜大学の研究室における研究活動の一端に参加し、大学の研究者から直接指導を受けつつ、短い期間ながらも科学技術研究を行うものであった。

我々は、物理化学的観点から実験編と理論編を組み合わせ、テーマ設定をした。実験編では、金属イオンの検出限界、溶媒と環境の溶液の色



への影響、吸光度測定などを取り上げた。理論編では、関数の近似、分子軌道法計算を取り上げた。そして、実施した研究内容をまとめて発表した。

今回実施したいずれの実験においても、理科学分野の特徴である数理性を犠牲にすることがないように、簡単な数式、簡単な関数、基本的な数学的操作は積極的に使用した。理論編では、量子化学的な研究の一端に触れさせた。現在の高校段階の化学教育ではほとんど知られていない理論量子化学的方法による化学研究の一端を示したことは意義深いと考えている。なぜならば、前述したように、現代の化学研究には、分子軌道法を利用した量子化学的な扱いが広く普及しつつあるからである。さらに、理論的な取り扱いには、必然的に数学と物理学の素養が必須であることを垣間見せることで、数学と物理学への興味をかき立てることもできるからである。多くの実験的分野における数学忌避のような現象を、新しい世代の研究者になる可能性が高い人々からはできる限り払拭したいと期待したのである。

この企画を通じて、若い人々の科学に対する興味と関心を引き立てて、より一層の探求心を抱かせる機会を持つことができた。今回の企画は、将来の理科学分野を担う可能性が高い大学外の若い人々に対して、大学がなすことのできる意味のある地域貢献活動と位置づけられる。また、今回の企画で取り上げた内容は、大学での化学系の実験授業のカリキュラムモデルと位置づけられ、今後の化学系のカリキュラム研究においても収穫があったと考えている。やがて大学へ入学する高校生たちの実情を直接知ることができたことは、彼らの実態、知識、興味に沿いつつ、化学で要求される内容を展開するための基礎的情報を得ることになり、非常に有用なものであった。

平成二十年度には、今回の企画をさらに発展させたものを実施する予定であったが、担当者うちの一人が内地研究のため他大学に出向し、他の一人も都合がつかなくなりかなわなかった。しかし、今後状況が改善した段階で、再び計画

したいと考えている。

## 謝辞

今回の企画遂行にあたり、澤田敏彦博士（岐阜大学応用生物科学部（当時）、現・産業技術総合研究所）、アビドアラー・ハッジジャジ・ハッサン・モハメド氏（岐阜大学大学院連合農学研究科）、比氣朋典氏（岐阜大学大学院農学研究科）、山下直紀氏（岐阜大学大学院農学研究科）のご協力を頂いた。コンピュータを使用した分子軌道描画にあたっては、高橋一郎氏（名古屋大学情報連携基盤センター）のご協力を頂いた。吉田浩之先生（岐阜県先端科学技術体験センター（当時）、現・岐阜県立中津高等学校）には、企画の計画段階から種々のご援助を頂いた。実施にあたって、岐阜大学地域科学部学部長高橋 弦教授、岐阜大学地域科学部教務厚生委員長中川一雄教授（当時）、岐阜大学地域科学部事務部の方々から様々なご援助を頂いた。今回の企画実施にあたって、科学技術振興機構ならびに岐阜県先端科学技術体験センターから財政的なご援助を頂いた。このように多くの方々のご援助によって、今回の企画を実施することができたことに対して心よりの感謝を表したい。

## 参考文献

- [1] Feller, S. E.; Dallinger, R. F.; McKinney, P. C. *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 283-287.
- [2] Autschbach, J.; Le Guennic, B. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 156-171.
- [3] Halpern, A. M.; Ramachandran, B. R.; Glendening, E. D. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1067-1072.
- [4] Bowen, J. P.; Sorensen, J. B.; Kirschner, K. N. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1225-1229.
- [5] McMillin, D. R. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 859-862.
- [6] Burkholder, P. R.; Purser, G. H. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 1071-1077.
- [7] 東北大学編 東北大学五十年史 上 **1960**, 401-402. 「・・・。またその楽天的な感覚も注意される。大学が学術において功績をあげれば、

かならず文部省は研究の必要に応じてくれるというのである。しかしこれは全部ではない。大学がいくら正しい研究業績をあげても、却って社会がこれを指弾し、文部省がこれを弾圧する場合はありうるし、現に目の前におこっている。理科系の学問では一おう通用しても文科系の学問ではしかく単純にゆかない。法文学部の一つの機能は文部省と政府と国家をつねに監視し批判し、つねに言論の第一線に論陣をはる。学術研究は実験と同時に批判だからである。・・・」

【8】和佐田裕昭 岐阜大学地域科学部編 いのちを問う, 東京新聞出版局, 1990, 47-57.

【9】和佐田(筒井)祐子; 和佐田裕昭 名古屋大学情報連携基盤センターニュース 2007, 6, 282-296.

【10】須賀恭一; 鈴木皓司; 戸澤満智子 化学実験 - 基礎と応用 -, 東京教学社, 1985.

【11】Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, New York, 1990.

【12】光電比色計回折格子形スペクトロニックエデュケーター取扱説明書, 島津理化器械株式会社

【13】藤永茂 分子軌道法, 岩波書店, 1980.

【14】和佐田裕昭; 和佐田(筒井)祐子 日本化学会編第 5 版実験化学講座 12 計算化学, 丸善, 2004, 95-153.

【15】和佐田(筒井)祐子; 和佐田裕昭 名古屋大学情報連携基盤センターニュース 2006, 5, 169-185, <http://www2.itc.nagoya-u.ac.jp/>

【16】筒井祐子; 山辺信一; 和佐田裕昭 名古屋大学大型計算機センターニュース 1998, 29, 197-215.

【17】Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A.

J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

【18】KGT, <http://www.kgt.co.jp/feature/3davs/>

## 論文付録

サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト資料

## 量子化学入門（コンピュータ計算と化学実験）

## 量子化学入門（コンピュータ計算と化学実験）

岐阜大学地域科学部

和佐田裕昭（量子化学）

今回は量子化学の一端に触れて頂きます。具体的には、分光高度計を使用した実験と分子軌道法を用いた計算を行います。量子化学とは、量子力学を化学物質内の電子の運動に適用したものです。

配布の資料には、かなり詳しく解説してありますので目を通して見て下さい。また以前に岐阜大学で開催された一般の人向けの公開講座で講演をおこなった原稿をまとめなおした本も配布します。これなどは手軽に読み通すことができると思います。これらを読んで頂くことで、量子化学研究の領域に関して色々なことがわかってくるでしょう。

私たちが、毎日格闘している非経験的分子軌道法は、量子化学研究の道具です。ここでは、実験データに適合するように人為的に操作したパラメータを計算過程で利用することをしません。このため、化学反応途中の不安定中間体、遷移状態や異常原子価状態など、化学における「異常な」状態と測定対象となる「通常の」安定な状態を公平に比較できる利点があります。

量子化学的研究に際して、第一に考えねばならないのは、分子内の電子の間の相互作用をどのように扱うのかということです。今の段階では、まだよく理解できないかも知れませんが、分子内に含まれている電子間の相互作用をうまく記述するためには、どのような波動関数（量子力学では波動関数が決定的に重要な役割をはたします。）を使うかを決めねばならないのです。そのための方法について最先端の研究レベルで種々検討されています。そこでは、近似的に解く様々な計算方法が工夫されます。近似といういい加減かのような印象をもたれる場合がありますが、実のところさまざまな高度の数学的手法が用いられた極めて精密な数理科学研究なのです。ですから、理科系の中でも数学が好きな人は、ぜひ量子化学、理論化学、量子力学の分野へ進むことを勧誘したいと思います。皆さんの数学的興味を満足させる世界が広がっています。

サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト資料

## 量子化学入門（コンピュータ計算と化学実験）

# 化学実験編

平成 19 年 8 月 S P P

## 化学実験での注意事項

- 実験室内での飲食は厳禁。
- 実験室では、白衣、安全メガネを必ず着用すること。
- 実験中に負傷した場合には、直ちに教員に連絡し指示を受けること。
  
- ロッカーに所持品を置き、実験机付近には、レジメ、ノート、筆記具、タオル、その他必要最小限のものしか持ち込まないこと。
- 各自の実験台およびその周囲は常に十分整理しておき、実験台の中央付近で実験するように心がけること。
  
- 通常のノートを用意すること。筆記具は鉛筆またはシャープペンシルを使用のこと。インク系の筆記具および消しゴムは使用しないこと。
- 実験にあたっては自分の行った操作と観察をその場で記録すること。
- 一度ノートに記載した事項を訂正する場合に消しゴムを使用しないように心がけること。訂正箇所に二重線を引き、その下に訂正文章を記載すること。
  
- 廃液は廃液だめに捨てること。
- ガラス器具やその他の実験器具、装置を破損した場合には教員に連絡し補充を受けること。
- ガラスの破片はガラス専用のくず箱に入れること。
- 実験後は使用した器具類を必ず洗浄すること。

## 化学実験

器具の洗浄、およその量の測定、溶液の色、重金属イオンの検出限界、分光分析の実験をつうじて、化学研究の実験的方法を試みる。

学習内容：

- (1) 実験器具の洗浄の方法
- (2) 量を概算する方法
- (3) 物事には限度があること
- (4) 物質の色

### 実験1 実験器具の洗浄実験

○ ビーカー、試験管を全て洗浄しなさい。

洗浄に当たっては、クレンザーとスポンジまたは試験管用ブラシを用いること。ただし、メスシリンダー、メートルグラス、スペクトロニック・テスト管の洗浄の際にはブラシは使わず、水ですすぐだけとする。洗浄後、水道水で6回以上すすいでから、さらに脱イオン水で3回すすぐこと。

### 実験2 1滴のおおよその量の測定実験

○ ある溶液を他の溶液に加えるときや、溶液を試験管から他の試験管に移すためにピペットを用いる。ピペットを正しく使用するとき、1滴の液量はほぼ一定である。

ビーカーに脱イオン水を入れ、駒込ピペットで泡の入らぬよう注意しながらこれを吸い上げ、目盛り付き試験管へ滴数を数えながら1mlになるまで滴下する。さらに、滴数を数えながら2mlになるまで滴下する。実験結果はノートに記載する。

実験結果から、各自のピペットの1滴は、ほぼ何mlに相当するのかを計算しなさい。

### 実験3 $\text{Co}^{2+}$ イオンを含む溶液の色を調べる実験

○ ミクロスパーテル一杯程度の $\text{CoCl}_2$ を試験管に入れる。これを試験管2本分作成する。次に、一方の試験管に約2mlの水を入れる。もう一方の試験管には約2mlのアセトンを入れる。各溶液の色を観察してノートに記載する。

その後、アセトン溶液の試験管には水を、水溶液の試験管にはアセトンを入れて、色の変化を見る。どの程度液体を加えたらどのような変化が起こったかを観察すること。

### 実験4 $\text{Ni}^{2+}$ イオンの検出限界の調査実験

○ 0.1 mol/l の $\text{Ni}^{2+}$ イオン溶液2滴を試験管に取り、脱イオン水8滴を加え希釈する。(こ



の操作で  $\text{Ni}^{2+}$  は 5 倍に希釈される。) 次に、希釈液 2 滴を試験管に取り、脱イオン水 8 滴を加え希釈する。同様の操作を繰り返し、5,  $5^2$ ,  $5^3$ ,  $5^4$ ,  $5^5$ ,  $5^6$ ,  $5^7$ ,  $5^8$  倍希釈液を作成する。ブランクテスト用に  $\text{Ni}^{2+}$  イオンを全く含まない純水 0.5ml を別に用意する。

各溶液に 1mol/l の  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液 1 滴およびジメチルグリオキシム試薬 2 滴を加え、桃色沈殿の生成ぐあいを観察し、結果をノートに記載する。

実験結果より、検出限界濃度を算出する。

#### 実験5 クロム溶液の分光分析実験

○ 別紙参照のこと。

#### 実験6 重金属イオンを含む器具の洗浄実験

○ 実験で使用したガラス器具等には、重金属イオンなどの試薬が付着している。これらの廃液を流しにそのまま捨てることは、環境汚染を引き起こす。これを防ぐために、実験に使用した器具を、最初から直接流しで洗浄してはならない。

第1回目の洗液は廃液だめに捨てる。第2回目の洗液も廃液だめに捨てる。その後、流しで水道水で6回以上すすぐ。最後に脱イオン水で3回すすいだ後、試験管立てなどに立てかけて自然乾燥させる。(器具1個当たり、合計で11回以上洗うことになる。)

## 分光分析

### 光と分子の相互作用

可視光線や紫外線の持つエネルギーは、分子中の電子の運動様式に変化をもたらす。すなわち、分子に可視光線や紫外線を照射すると、分子が光を吸収することが多い。この際、分子中の電子は光を吸収する前の軌道から別の軌道へ移る。これを電子遷移という。この性質を利用して、特定の波長の可視光線や紫外線を物質に照射し、その物質の分子に吸収される光の量を測定して化学的性質を調べることができる。この分析手法を分光分析という。

異なる波長について、吸収される光の量をグラフとして表示することで、吸収スペクトルを作成することができる。物質の種類や量によって、スペクトルの形が異なるので、吸収スペクトルを比較して物質を同定（定性分析）したり、存在量を決定（定量分析）したりできる。さらに、吸収される光の波長を調べることで、分子内で起こっている電子状態の変化を明らかにすることができる。

分光分析の詳しい原理は、通常は大学初年次（大学1年生および2年生前半）レベルの化学、数学、物理学を習得した後に、必ず詳細に学ぶべき内容であり、現代の大学理料系卒業者の常識のひとつとなっている。

### 配位子場分裂

孤立した原子が真空中にある場合には、原子に対して特定の方向からの静電的な影響は何もない。しかし、原子が分子内に置かれると、分子骨格を作っている他の原子達から静電的な影響を受けるため、元々の原子中の電子の運動様式が変化する。この変化の度合いは、分子骨格からの静電的影響が強い程大きくなる。この影響の典型は化学結合形成の際にみられる。例えば、配位結合によって、原子内の電子の運動様式が複数に分裂する。これを配位子場分裂という。

### ランベルト・ベールの法則

溶液中に溶けた化合物が吸収する光について、入射する光の強さを  $I_0$ 、透過する光の強さを  $I$  としたとき、吸光度を  $A$  を、

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

と定義する。このとき、次の関係がある。

$$A = \epsilon c l$$

これをランベルト・ベールの法則という。ここで、 $c$  は溶液の濃度 (mol/l)、 $l$  は光が通過する溶液の幅 (cm) である。 $\epsilon$  は測定する物質の濃度が 1 mol/l の場合の吸光度であり、モル吸光率という。これは物質固有の量である。

## クロム3価イオン水溶液の吸光度スペクトルの測定実験

### 理論と実験の解説

アクア錯体中のクロムイオン中にある5個の3d軌道は、配位子場の影響によって軌道エネルギーが異なる二種類の組（軌道エネルギーが低い組に3個の3d軌道、軌道エネルギーが高い組に2個の3d軌道）に分裂する。これを配位子場分裂という。この結果、配位子場分裂に相当するエネルギーの光が吸収されるようになる。

今回の実験では、400 nm から 650 nm の可視領域で、クロム(III)イオン水溶液の吸光度を測定し、吸光度スペクトルを描く。実験結果からベールの法則を用いてモル吸光率を求める。

### 必要なもの

0.05 M 硝酸クロム水溶液  
スペクトロニック・テスト管 (1.25 cm) 2本  
100 ml ビーカー  
グラフ用紙

### 実験手順

- (1) 脱イオン水で1本のテスト管をすすいだ後、2/3まで脱イオン水を入れる。
- (2) もう一本のテスト管を、保存クロム水溶液少量（約5~10 ml）を使って2度すすぐ。このすすいだ液は、ただちに廃液用ビーカーに移す。このテスト管の2/3まで保存クロム水溶液を入れる。
- (3) 分光光度計の波長を 400 nm に設定する。 %T/A 選択スイッチが吸光度モードに設定されていることを確認する。
- (4) 脱イオン水の入っているテスト管をサンプル室に入れ、テスト管のガイド・マークとサンプル室内のアダプターのガイド・マークの位置合わせをする。
- (5) 表示を 0.00 A に調整する。
- (6) サンプル室からテスト管を出し、保存クロム水溶液の入っているテスト管を入れる。正しくテスト管の位置合わせができていることを確認する。
- (7) ノートに表示の読み取り値を記録してから、テスト管を取り出す。
- (8) 波長 410 nm~650 nm まで、10 nm 間隔で手順3から手順7を繰り返す。

**グラフ作成と計算**

(1) グラフ用紙の  $x$  軸を「波長」、 $y$  軸を「吸光度」とし、10 nm 間隔で 400 nm～650 nm までプロットする。

(2) プロットした点を結ぶなめらかなグラフを描く。

(3) クロム (III) 水溶液の最大吸光度、最小吸光度の波長を決定する。さらに、これらの波長における吸光度を決定する。

(4) 吸光度の値とクロム (III) 水溶液の濃度を用いて、各々の波長でのモル吸光率を計算する。なお、テスト管の経路の長さは 1.25cm として計算すること。

## 吸光スペクトルの報告データ

波長 (nm)	吸光度	波長 (nm)	吸光度
$\lambda$	A	$\lambda$	A
400		530	
410		540	
420		550	
430		560	
440		570	
450		580	
460		590	
470		600	
480		610	
490		620	
500		630	
510		640	
520		650	

## モル吸光率の報告値

最大吸光波長： \_\_\_\_\_ nm

吸光度： \_\_\_\_\_

モル吸光率： \_\_\_\_\_ l/mol · cm

サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト資料

## 量子化学入門（コンピュータ計算と化学実験）

# 理論編（その1）

## 関数の近似

さまざまな理科系分野では、ある関数を、より単純な一連の関数の和として近似する（関数の展開）ことが普通である。量子化学でも、電子の運動を記述する分子軌道関数と呼ばれる関数を表現するために、関数の展開が使用される。

（というか、それ以外に有力な方法がないということもできる。）

ここでは、関数の展開を具体的に体感するために、テーラー展開の結果をみてみる。テーラー展開は、微分法にもとづく方法であり、大学1年生前期に学習する。

### 課題1（指数関数の場合）

以下の指数関数の近似関数の値を、 $x=1.0$  から  $4.0$  まで  $0.2$  きざみで計算しなさい。その後、計算値を正確な関数の値と比較しなさい。さらに、各近似値と正確な関数値のグラフを描きなさい。

(0) 正確な関数 :  $f(x) = e^x$

(1) 近似関数1 :  $f(x) \approx 1+x$

(2) 近似関数2 :  $f(x) \approx 1+x+\frac{1}{2}x^2$

(3) 近似関数3 :  $f(x) \approx 1+x+\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{6}x^3$

(4) 近似関数4 :  $f(x) \approx 1+x+\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{6}x^3+\frac{1}{24}x^4$

(5) 近似関数5 :  $f(x) \approx 1+x+\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{6}x^3+\frac{1}{24}x^4+\frac{1}{120}x^5$

## 練習課題2（三角関数の場合）

以下の三角関数の近似関数の値を、 $x=0.0$  から  $3.2$  まで  $0.2$  きざみで計算しなさい。その後、計算値を正確な関数の値と比較しなさい。さらに、各近似値と正確な関数値のグラフを描きなさい。

(0) 正確な関数 :  $f(x) = \sin(x)$

(1) 近似関数 1 :  $f(x) \approx x$

(2) 近似関数 2 :  $f(x) \approx x - \frac{1}{6}x^3$

(3) 近似関数 3 :  $f(x) \approx x - \frac{1}{6}x^3 + \frac{1}{120}x^5$



x	exp(x)	近似関数 1	近似関数 2	近似関数 3	近似関数 4	近似関数 5
1.0	2.718					
1.2	3.320					
1.4	4.055					
1.6	4.953					
1.8	6.050					
2.0	7.389					
2.2	9.025					
2.4	11.023					
2.6	13.464					
2.8	16.445					
3.0	20.086					
3.2	24.533					
3.4	29.964					
3.6	36.598					
3.8	44.701					
4.0	54.798					

x	sin(x)	近似関数 1	近似関数 2	近似関数 3
0.0	0.000			
0.2	0.199			
0.4	0.389			
0.6	0.565			
0.8	0.717			
1.0	0.841			
1.2	0.932			
1.4	0.985			
1.6	1.000			
1.8	0.974			
2.0	0.909			
2.2	0.808			
2.4	0.675			
2.6	0.516			
2.8	0.335			
3.0	0.141			
3.2	-0.058			

サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト資料

## 量子化学入門（コンピュータ計算と化学実験）

### 理論編（その2）

## 分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 —その1—

和佐田（筒井）祐子 和佐田 裕 昭

## I. Gaussian 03 とは

我々は、常に物質に囲まれ、物質の変化に影響され、ともすると翻弄されて生きています。我々が認識できる現象で物質に関わらないものはありません。食べる、飲む、服を着るといった物質の動きが明白に見える現象から、一見したところ物質の動きがないが、実は激しい代謝を伴うものに至るまで、我々は常に物質に依存して活動しています。物質の変化がどうして起こるのかを知り、どうなるのかを予測できること、それは、道具や火の利用を覚えて以来、常によりよい生活を求めているいろいろな新しい物質を利用して見たがる人類の大きな夢です。19世紀の化学者は、すでに、物質の反応を原子間の結合に基づいて経験的に説明していました。20世紀前半に量子力学が誕生して物質の性質が電子状態に支配されていることが示されて、電子状態についてのシュレーディンガー方程式を解けば、結合を説明できることはもとより、色、伝導性、あるいは反応のしやすさといった物質のあらゆる性質がわかるという道筋が見えてきたのです。

しかし、シュレーディンガー方程式は、水素原子や水素分子イオンといったごく単純な物質以外では、そのままでは解けない方程式でした。このため、近似を行った方程式を数値的に解くさまざまな方法が考案されてきました。Gaussianで採用されている分子軌道法や密度汎関数法はこれらの方法の一つとして提唱されたのです。20世紀後半のコンピュータの爆発的な発達に乗って、大きな分子の電子状態のみならず、分子構造をはじめとして電子状態で決まるさまざまな性質を計算するプログラムがいくつも開発されました。中でも Gaussian は世界でもっとも広く、あらゆる研究分野の人々に愛用されているプログラムです。1998年には、開発責任者の J. A. Pople はその功績により、ノーベル化学賞を受賞しています。Gaussian が他のプログラムよりも普及した理由は、物質に対する知識が豊富であればプログラムの知識がなくても使用できる簡便さと、計算化学者の厳しい要求に耐えるだけの豊富で柔軟なアルゴリズムがそろっていることによります。現在では Windows や Macintosh のようなパソコン用の Gaussian も提供されています。さらに、化学者のバイブルともいわれる実験化学講座の第五版では、第12巻に「計算化学」が登場しました [1]。21世紀の化学者は、電子状態の議論なくして物質を語ることはできない状態です。

名古屋大学情報連携基盤センターのスーパーコンピュータ HPC2500 には Gaussian シリーズの最新版 Gaussian 03 が登録されています。IT 相談コーナーには、研究室のパソコン Gaussian に関する質問から、スーパーコンピュータの豊富な計算資源を利用した大規模計算の相談までたくさんの質問が寄せられます。研究分野も、物質科学系だけではなく、数学、機械工学など多岐

にわたっています。パソコンの Gaussian の普及のせいか、以前に比べると、基本的な使用方法に関する質問よりも、試行錯誤で動いた出力結果の読み方や評価の方法、今後の発展の道筋といった研究の進め方そのものの相談が多くなっています。また、計算機の性能が高くなって分子構造を最適化しやすくなったせいか、大きな化合物をいきなり計算したものの、大量の数値データを扱うことは避けてしまい、ひとつの分子について分子軌道などを詳細に解析する傾向は薄れているように思われます。

以前のセンターニュースでは、Gaussian 94 について 5 回 [2-6]、Gaussian 98 について 1 回 [7] の解説を行ってきました。Gaussian 03 については、Gaussian 03 の新機能についての解説と併せてこれらの続編としての解説があります [8]。Gaussian 03 でも Gaussian 94 や 98 で用いられた理論的背景はもちろんのこと、プログラムの利用法もまた、そのまま適用できます。しかし、10 年近い年月がたち、当時とは計算の動向も環境も異なってきています。例えば、今はもっとも頻繁に用いられる B3LYP をはじめとするハイブリッド密度汎関数法ですが、当時は、水の二量体の最適化構造すらおかしい結果を与えるなどまだ整備が進んでいませんでした。また、計算環境もパソコンからスーパーコンピュータまで選択肢が広がり豊富になった反面、試行錯誤で何となく動かしてしまったものの結果の評価ができないという状況はかえって増加しています。このような状況を踏まえて、Gaussian 94 の解説の続編ではなく、Gaussian 利用の方法の基本からはじめて、現在よく使用される方法や、知っているると便利なことについてこれから数回に渡って述べてゆきたいと思います。

今回は Gaussian 03 による分子軌道法計算の実行例を構造最適化を例にしてお話します。物質科学にかかわるどの分野の研究者にとっても、化合物の構造の情報は物質を扱う上で不可欠であるので、分子軌道に関する知識が希薄でも直感的にわかりやすく、また、もっとも利用の多い計算例といえます。まず、計算を行う前に必要なことについて述べます。

## II. Gaussian 03 を利用する前に

計算を行う前に、実験や調査を含めた全体の研究の中で知りたいことを限定し、どの物質のどの性質をどの近似レベルで計算したらよいのかきちんと目標をたてましょう。計算機におまかせしてお伺いをたてるといった姿勢ですと、おもわぬ間違った結論にふりまわされかねません。

Gaussian 03 ではさまざまな計算方法で電子状態と物理量を決定できます。しかし、計算された電子状態や物理量はすべて、シュレーディンガー方程式の近似解であり、各計算方法ごとに近似のレベルが異なります。理論の適用範囲については、常に注意を払う必要があります。それらの方法の背景となる理論を学ぶことは重要で、実験化学講座でも説明がなされています。また、最近の量子化学の教科書 [9] でも、論文等でよく目にする方法や用語を一章を設けて解説しています。しかし、これらの説明は紙面の都合でかなり簡略化されていますので、より詳細な内容については、電子状態理論についての教科書を参照する必要があります。密度汎関数法が普及する以前には、定評のある分子軌道法の教科書 [10,11] を参照することが多く、完成度の高いこれらの教科書は現在でも有用です。密度汎関数法や、とくに現在よく使用されるハイブリッド密度汎

関数法についての解説は、最近の教科書 [12] を参照するとよいでしょう。

理論的な枠組みをある程度理解した上で、対象とする物質や物性についての類似の計算例を論文などでできちんと把握し、どの程度の近似レベルでどの程度の結果が期待できるのかを確認してください。実験化学講座には、計算の実例が示されていますので、それらを参考にするのもよいでしょう。また、問題を扱うのに現時点で可能な限り正確な計算が何かということも確認します。小さな分子では、かなり正確な計算が可能ですが、大きな分子で同じ計算を行うと時間と計算資源が要求されるばかりで、定性的な結論すら得られないことになります。計算の規模は基底関数の数や電子数といった分子の大きさに相関する数のべき乗に比例するので、原子数を少し多くしただけのつもりでも計算規模は思いのほか大きくなっているということがあります。Gaussian 03 ではさまざまな物理量が計算できますが、どのような計算でも避けておれないのが、対象とする化学種のエネルギーの計算です。さまざまな物理量の計算の手間は、エネルギー計算の手間と相関しています。エネルギー計算の近似レベルと計算時間の関係は表 1 のようになっています。いちばん多用される非経験的分子軌道法や密度汎関数法では、方程式の形から計算時間が基底関数の数の 4 乗に比例することが知られていますが、現在では計算アルゴリズムの発達により 2 乗から 3 乗に比例するとの報告があります [13]。

表 1 電子状態計算における分子の大きさ  $M$  と計算規模との関係<sup>a</sup>

方法論	計算規模	計算可能な原子の数の目安 <sup>b</sup>
HF, KS-DFT (B3LYP など)	$M^2 \sim M^3$	50 ~ 200
MP2	$M^5$	25 ~ 50
CISD	$M^6$	10 ~ 15
CCSD	$M^6$	10 ~ 15
CCSD(T)	$M^7$	8 ~ 12

<sup>a</sup> 文献 13 及び 14 を参照のこと

<sup>b</sup> 第三周期以降が多い分子では扱える原子数が減る

計算規模を縮小するには、近似レベルを下げるという方法もありますが、注目したい物理量が大きな化合物のごく一部分の環境に依存するということがよくあります。このような場合には、モデル化を行い、より簡単なモデルに対する正確な計算を行うという方法がよく使われます。化学合成の現場では、溶媒に対する溶解度を改善したりプロトンの解離などの余計な副反応を避けるために、tert-ブチル基のような大きな置換基をしばしば導入します。これらの基が注目したい反応エネルギーに大きく影響しないと判断される場合には、結合の極性を大きく変化しない程度にこれらの基を簡単な基に置き換えるといった方法も有効です。アルキル基はしばしば水素に置き換えられますが、計算は真空中ないしは水素結合のない誘電体中で行いますので、プロトン解離反応などが優先的に進むということはありません。静電的な影響のみが期待される場合には、外部電場や点電荷で置き換えるという方法もあります。しかし、大きな置換基の立体障害による構造変化及びその反応エネルギーへの影響を評価したいなど、電子的な相互作用以外の影響が重要なこともあります。このような場合には、大きな置換基の部分のみを分子力学で扱い、反応中

心部分を精度の良い計算で扱う ONIOM 法などを利用するとよいでしょう。測定実験で概測を行うように、大きな計算を行う前にモデル化した系を扱ってみて、計算からどの程度の結論が得られるのか概算するのも重要です。モデル化にはいくつかの方法があり、研究者の科学的な主観に依存します。対象とする物質や現象の特徴をよくふまえてモデル化を行い、適用範囲に注意する必要があります。

### Ⅲ. Gaussian 03 の入力データ

Gaussian 03 の入力データは、計算環境の指定をする Link 0 コマンド、計算の方法を指定するルートセクション、計算内容の覚え書きのタイトル、分子の電荷やスピン状態や構造といった化合物の基本情報、さまざまな計算に対応したその他の付加情報の順に構成されています。この中で、ルートセクション、タイトル及び化合物の基本情報は必須です。ここでは、Gaussian 03 による計算例を簡単に示すために、よく利用される SCF 計算による構造最適化を取りあげます。

図 1 に水の構造最適化計算の入力データを示します。見慣れない方法で分子構造を指定していますが、Z マトリックスと呼ばれる方法で、結合長や結合角といった化学分野の人々にとってなじみぶかい構造パラメータを用いて分子構造が指定できる便利な方法です。近年は分子モデリングソフトが普及し、簡単に入力座標を作ることができるのであまり使われなくなりましたが、構造がすでにわかっている大きな化合物に置換基を導入したり、大きな置換基を水素原子に置換するなど、構造の一部分だけを変更する場合に知っていると非常に便利な方法です。また、内部座標の一部を完全に固定したり、対称性を保持したり、いくつかの結合長を等しくして構造最適化を実行したい場合には、Z マトリックスに基づいた構造最適化を行います。

はじめに、どのような計算を行うのかを指定します。これには、ルートセクションと呼ばれる # で始まる行を利用します。ここでは、電子状態の計算方法をはじめ、計算によって得られた電子状態からどのような物理量を求めるかに至るまで、さまざまな指定を行います。ここに指定できるキーワードやオプションの解説がユーザーズリファレンス [15] やホームページ [16] にありますのでご覧ください。例では、以下のように指定されています。

```
#p rhf/sto-3g opt pop=full
```

STO-3G と呼ばれる基底関数を使用して、RHF レベルで電子状態を決定して構造最適化を行い、すべての分子軌道の出力を行うことを指定しています。# の後ろの p は詳細出力を意味し、出力が豊富になり、各段階の計算時間も出力されます。p を指定しない場合には、最低限の出力しか行いません。空白行を置き、つぎにタイトル行を指定します。ここには計算に関するあらゆるコメントを入れます。出力ファイルにそのまま写されますので、何を計算したのかが一目で分かるような簡潔な内容を記しておきます。さらに、空白行を置いてから、化合物の基本情報を指定します。最初に、分子の電荷とスピン多重度を指定します。水分子のように中性分子でスピン多重度が一重項の場合には、

```
0 1
```

と指定します。水酸化物イオンのような一重項の一価陰イオンでは

-11

と指定します。

分子の電荷とスピン多重度に続いて分子の座標を指定します。分子モデリングソフトを利用した場合には、座標のテキスト出力などを利用して、原子の元素記号とxyz座標からなるデータを出力してこの部分に貼付けます。ここではZマトリックスにより、原子間距離、結合角及び二面角といった分子内座標で構造を指定しています。一般に、Zマトリックスの第 $n$ 行目は、

$$N \quad a_1 \quad R \quad a_2 \quad T \quad a_3 \quad D$$

の形式です。 $N$ は $n$ 番目の原子の元素記号です。 $R$ は入力済みの $a_1$ 番目の原子と $n$ 番目の原子との距離をÅ単位であらわしています。 $T$ は、 $\angle n - a_1 - a_2$ で決まる結合角、 $D$ は、 $\angle n - a_1 - a_2 - a_3$ で決まる二面角です。Zマトリックスでは、最初の三個の原子は、特殊な役割をします。第一番目の原子は原点に、二番目の原子は $z$ 軸上の正の位置に、三番目の原子は、 $zx$ 平面上の $x$ が正の領域に位置します。これらのことを指示するために、Zマトリックスの一行目は元素記号 $N$ のみ、二行目は $N \quad a_1 \quad R$ まで、三行目は $N \quad a_1 \quad R \quad a_2 \quad T$ までとなります。

Zマトリックスの後には、空白行を一行入れてからZマトリックスの中の変数値を指定します。ここでは、酸素と水素の結合長を $0.958 \text{ \AA}$ 、 $\angle \text{H}-\text{O}-\text{H}$ の結合角を $104.5^\circ$ に指定しています。Gaussianのそれぞれのデータセットは空白行で区切られます。ルートセクションやタイトル行が複雑になれば複数行に渡ることもありますが、データの終わりは空白行で示します。Gaussianの入力データの基本は以上のようになっています。

センターのマシンを利用する場合には、並列化されている計算は、並列計算した方が速くて少ない課金で計算できます。そこで、以下では並列計算の入力データについて説明し、実行例を示します。

並列計算のためには、上記の入力データの前にLink 0 コマンドで並列計算を指定します。図1のようにルートセクションの前に、%NPROC=4を指定します。このように指定すると、最大で4 CPUの並列計算を行います。SCF計算による構造最適化は、結晶構造などの周期境界条件を利用する計算以外についてはGaussianの中でもっとも並列化が進んだ計算です。

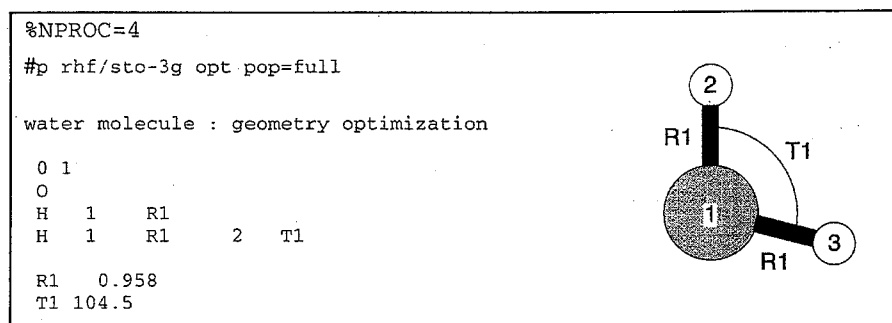


図1 RHF/STO-3Gによる水の構造最適化の入力データ



#### IV. センターでの Gaussian 03 の利用方法

センターで Gaussian 03 が使用できるコンピュータは、HP2500 (hpc) です。hpc へのログインはインターネットに接続したコンピュータから、以下のように行います（この例では Mac OS X から操作しています）。telnet, ssh いずれのプロトコルも利用可能です。

```
[ywasada:~] ywasada% ssh -l w4900Xa 133.6.1.153
w4900Xa@133.6.1.153's password: ← パスワードを入力
Last login: Wed May 11 21:26:43 2005 from XXX.YYYY.nago
Sun Microsystems Inc. SunOS 5.9 Generic May 2002
Terminal Type(Default is vt100): ← エンターキーを入力
hpc%
```

図2 センターのアプリケーションサーバ hpc へのログイン例。ユーザは w4900Xa

Gaussian は長時間にわたって大量の計算機資源を占有するので、バッチシステム NQS を利用します。バッチシステムを利用するには、Gaussian の入力データとは別にスクリプトファイルを用意する必要があります。

##### (1) ジョブの準備（スクリプトファイルの作成）

スクリプトファイルには、Gaussian を実行するのに必要な入出力ファイル名をはじめ、実行時間や使用する CPU 数などの、Gaussian の実行条件や実行命令を記述します。ファイルの編集は、各自、慣れた方法で行います。データが複雑であれば、パソコンのエディタで編集して ftp でセンターに転送するのが簡単です。センター端末で編集する場合には、テキスト・エディタや emacs 等を利用します。図 3a に標準的なスクリプトファイルの例を示しました。

###### a ホームディレクトリで実行

```
# @$-q p8 -eo -o g03p.err -lp 4
g03 example1.dat example1.out
```

###### b ディレクトリ bench の下で実行

```
# @$-q p8 -eo -o g03p.err -lp 8 -lT 100:00:00
cd bench
g03 large.dat large.out
```

図3 Gaussian 実行用スクリプトファイルの例

一行目は、キューの実行条件を示しています。p8 キューを使用し、システムからのエラーメッセージ等を g03p.err に出力し、CPU は 4 個使用することを意味しています。二行目が、Gaussian の実行命令で、入力ファイル名が example1.dat、出力ファイル名が example1.out になります。

Gaussian で通常使用するキューは、並列化効率や利用時間を考慮すると、p8 及び p16 が適切です。キューを指定しただけでは並列計算は行われないので、実際に使用する CPU 数を -lp に

続いて指定します。入力データに %NPROC= に続いて指定されている数字を指定します。よく利用される Hartree-Fock 法や密度汎関数法による構造最適化計算などでは、8 から 12 CPU 程度の並列計算が効率的で、16 CPU 程度までは、並列化効率が上がりますが、それ以後は飽和してしまいます [17]。

#### 【より進んだ使用法】

キューの選定には、並列計算に用いる CPU 数も重要ですが、ジョブ種別表の「経過時間」に注意する必要があります。これは、ジョブ開始後、実際に経過できる時間の制限です。CPU 時間は指定さえすれば無制限に大きくできますが、大きなジョブは経過時間の制限で止まってしまうことがよくあります。また、期待したほど並列化効率がよくない場合にも、処理が期待した時間内に終わらず、CPU 時間が余っていても止められてしまいます。長時間ジョブでは、例えば 1 CPU しか使用しなくても、p64 などのキューを使用するのがよいでしょう。

各キューには、CPU 使用時間の標準値が決められています。大きなジョブでは、用途にあった時間を指定する必要があります。CPU 時間は各 CPU で利用した時間の合計値であり、10 時間の指定で 2 CPU をフル稼働すると 5 時間しか計算しないことにも注意が必要です。CPU 時間は -JT に続いて指定します。図 3b の例では 100 時間が指定されています。

計算データが増えてくると大量のファイルの管理の必要上、計算をログインディレクトリではなく、さらに下のディレクトリに入出力データを置いて実行したいことがあります。図 3 の b にこのような場合のスクリプトファイルの例を示しました。NQS は何も指定しないとログインディレクトリをカレントディレクトリにしてしまいますので、g03 コマンドを実行する前に、cd コマンドでファイルのあるディレクトリに移動するようにしてください。例では、ログインディレクトリの下ディレクトリ bench に、入力ファイル large.dat、出力ファイル large.out を置いたときのスクリプトファイルになります。

#### (2) ジョブの実行と確認

入力ファイルとスクリプトファイルが用意できたらコマンドラインから NQS にジョブを投入します。先のスクリプトファイル名を g03.cmd とします。ジョブの投入は qsub コマンドで行います。

```
hpc% qsub g03.cmd  
Request 5877.sp0 submitted to queue: p8.
```

ジョブの状況は qstat コマンドで確認します。投入されたジョブは、他のジョブで混んでいる場合など必ずしもすぐには実行されません。

```
hpc% qstat p8
p8@sp0; type=BATCH; [ENABLED, RUNNING]; pri=31
0 exit; 6 run; 0 queued; 0 wait; 0 hold; 0 arrive;

REQUEST NAME REQUEST ID USER PRI STATE PGRP
1: gauss03 5875.sp0 w4900Xa 31 RUNNING 4900
2: g03.cmd 5877.sp0 w4900Xa 31 RUNNING 13933
3: TEST1.sh 5879.sp0 w4900Xa 31 QUEUED
```

STATE が RUNNING のジョブは実行されています。QUEUED は実行待ちです。また、qstat -a とすると、すべてのキューについての混雑状況がわかります。

ジョブを中止する必要がある場合には、ジョブの REQUEST ID を qstat コマンドで確認します。前述のジョブでは ID が 5877 です。

```
hpc% qdel -k 5877
Request 5877.sp0 is running, and has been signalled.
```

とします。中止したジョブを再開するコマンドはありませんので、ID を間違えないよう慎重に行ってください。また、キューに入ったままいつまでも実行できないジョブをキャンセルする場合には、-k は必要ありません。

図 4 に、Gaussian を実行中に使用した C シェルコマンドの例を示しました。qstat コマンドで計算が実行されたことを確認したら、必ず出力ファイルの内容を確認します。more コマンドを使用して、出力を画面に表示させて確認するとよいでしょう。このコマンドは出力を一画面ずつ表示します。スペースキーを押すと次画面に移動し、b キーを押すと前画面に戻ります。また、/ キーを押して文字列を入力すると、最初に検索された文字列のところに飛ぶことができます。どのような計算であっても最低限確認しなければならないのは、出力されている計算方法や電荷や多重度、構造及び基底関数が自分の望んだとおりになっているのかということです。

```
hpc% more example1.out
```

計算方法のキーワード、電荷、多重度、基底関数名などを確認します。化合物の構造は複雑な場合には大量の座標データになってしまうので、座標データを加工して分子構造を可視化するソフトウェアを利用します。化学系の研究室で普及している CS Chem Office® などを利用するのもよいでしょうし、センターのホームページから MOLCAT をダウンロードして使用するのもよいでしょう。いずれのソフトウェアでも、センターに登録されたコマンド moled で出力ファイルから取り出して画面表示した座標データをコピーし、可視化ソフトにペーストします。

```
hpc% moled < example1.out
O 0.000000 0.000000 0.127141
H 0.000000 0.757972 -0.508564
H 0.000000 -0.757972 -0.508564
```

```

hpc% gsub g03.cmd ← バッチリクエスト g03.cmd の実行依頼
Request 6747.sp0 submitted to queue: p8. ← p8にて実行
hpc% gstat p8 ← バッチリクエストの実行状況を見る。
p8@sp0; type=BATCH; [ENABLED, RUNNING]; pri=31
0 exit; 12 run; 0 queued; 0 wait; 0 hold; 0 arrive;

```

REQUEST NAME	REQUEST ID	USER	PRI	STATE	PGRP
<11 requests RUNNING>					
12: g03.cmd	6747.sp0	w4900Xa	31	<b>RUNNING</b>	16136

hpc% tail example1.out ← 出力ファイル "example1.out" の最後から10行を出力させ、進行状況を見る

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.129793
2	1	0	0.000000	0.751281	-0.519171
3	1	0	0.000000	-0.751281	-0.519171

Rotational constants (GHz): 670.3584940 444.2188331 267.1738073  
 Leave Link 202 at Thu Mar 16 15:36:53 2006, MaxMem= 8388608 cpu: 0.1

```

hpc% !! ← 直前のコマンドの再実行
tail example1.out

```

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.126468
2	1	0	0.000000	0.763450	-0.505871
3	1	0	0.000000	-0.763450	-0.505871

Rotational constants (GHz): 706.0689140 430.1702431 267.3115378  
 Leave Link 202 at Thu Mar 16 15:37:02 2006, MaxMem= 8388608 cpu: 0.1

```

hpc% grep 'E(' example1.out ← 構造最適化に伴うエネルギー変化の確認
SCF Done: E(RHF) = -74.9630485603 A.U. after 7 cycles
SCF Done: E(RHF) = -74.9657634610 A.U. after 7 cycles
SCF Done: E(RHF) = -74.9658674044 A.U. after 6 cycles
SCF Done: E(RHF) = -74.9659011699 A.U. after 6 cycles
hpc% grep 'Maximum F' example1.out ← 構造最適化の進行に伴う分子内の force の最大値の変化の確認
Maximum Force 0.037172 0.000450 NO
Maximum Force 0.008264 0.000450 NO
Maximum Force 0.003903 0.000450 NO
Maximum Force 0.000172 0.000450 YES
hpc% tail example1.out
9659012#RMSD=5.873e-11#RMSF=1.061e-04#Dipole=0.5317657,0.,0.411737#PG=
C02V [C2(O1),SGV(H2)]#Y#

```

HERE WE GO.....  
 SLIDING DOWN THE RAZOR BLADE OF LIFE.....  
 TOM LEHRER  
 Job cpu time: 0 days 0 hours 1 minutes 37.3 seconds.  
 File lengths (MBytes): RWF= 18 Int= 0 D2E= 0 Chk= 13 Scr= 1  
 Normal termination of Gaussian 03 at Thu Mar 16 15:37:19 2006.  
 hpc% more < example1.out Gaussian 03 正常終了

	O	H	H
0	0.000000	0.000000	0.127141
H	0.000000	0.757972	-0.508564
H	0.000000	-0.757972	-0.508564

分子構造可視化ソフトにペーストする

図4 Gaussian 実行中に使用したCシェルコマンドとその結果

moled は example1.out の出力の中で最後にあらわれる座標を表示するので、構造最適化計算の途中データを読み込ませると、現在計算している構造を表示することができます。

また、複雑な化合物では、構造を表示しても、他原子の影になったりして正しい構造か判断しづらい場合もよくあります。座標出力のあとに出力される基底関数や電子数の情報とともに出力される核間反発エネルギーを活用します。これは、裸の原子核の間に働く全クーロン反発エネルギーです。特に、以前に Gaussian で計算した結果を使用する場合には、以前の出力と比較して、50 原子ぐらいの有機化合物では 0.001 a.u. 程度の範囲で一致するかを確認します。この値が大きくなるようであれば、入力データに問題があると考えべきです。

大きな計算では構造最適化が正しい方向に進んでいるかを常に確認する必要があります。初期構造が悪くてひずみが大きい場合には、置換基の向きが途中でひっくり返ったりして準安定な構造にとどまってしまうことがあります。また、不安定な中間体や遷移状態の構造最適化では、途中で変曲点を越えてしまったりすると、意味のない構造を新たに探索し始めてしまうことがよくあります。安定構造の最適化が順調に進んでいる場合には、エネルギーが低下し、分子にかかるひずみ (force) が減少していきます。この確認には grep コマンドを使用すると便利です。

```
hpc% grep 'E(' example1.out
SCF Done: E(RHF) = -74.9630485603      A.U. after 7 cycles
SCF Done: E(RHF) = -74.9657634610      A.U. after 7 cycles
SCF Done: E(RHF) = -74.9658674044      A.U. after 6 cycles
SCF Done: E(RHF) = -74.9659011699      A.U. after 6 cycles
hpc% grep 'Maximum F' example1.out
Maximum Force      0.037172      0.000450      NO
Maximum Force      0.008264      0.000450      NO
Maximum Force      0.003903      0.000450      NO
Maximum Force      0.000172      0.000450      YES
```

この例のように、すんなりと構造最適化が進行する場合には、順調にエネルギーが低下し、ひずみが小さくなってゆくことがわかります。急にエネルギーが大きくなったりひずみが大きくなったりしている場合には、構造の大きな変化が原因になっていることが多く、場合によっては変曲点を越えていることがあるので、構造を図示したり、キーポイントになる構造パラメータなどを確認します。

#### 【より進んだ使用法】

座標出力のあとに出力される核間反発エネルギーや基底関数の数、電子数は、構造最適化を再実行する計算などの、以前の計算結果を利用して新しい計算を行う場合にとくに重要です。チェックポイントファイルを使用するなどして簡単にデータを移動することができるようになってきた反面、目的外の計算を簡単に実行してしまう危険性もまた増大しています。構造、基底関数、電子数が正しく引き継がれているのかを以下の情報で必ず確認せねばなりません。

- (1) 核間反発エネルギー。
- (2) 基底関数の数。一致すること。基底関数を大きくしたときには以前よりも増えているか、増え方は適切か。

(3) d 関数の型 (5d か 6d か)

(4) 電子の数

(4) は、重原子の計算などで、ECP (effective core potential) を用いた場合に重要になります。

間違った ECP を指定する、あるいは指定し忘れると、値がおかしくなります。

また、分子軌道係数を指定した場合には、つぎの (5) の確認を行います。

(5) SCF サイクル回目のエネルギーが、前回の計算と同程度か、あるいは基底関数や計算方法の変更に対し適切な範囲にあるか。

### (3) 出力ファイルの読み方

計算が終了すると、全計算結果が出力ファイルに出力されています。構造最適化ではサイクルごとの構造、エネルギー、ひずみの計算が出力されますので、ファイルはかなりの大きさになります。図 5 に、読み込みデータの出力と構造最適化の最終回（四回目）の一部のデータを示しました。はじめの部分には、入力したルートセクション、タイトル、構造データがそのまま出力されます。GradGrad...Grad の行に続いて構造最適化の最終回のデータが出力されます。Standard orientation が主軸を z 軸として重心を原点とした座標系で、分子軌道やひずみの計算に実際に用いられます。Input orientation には、入力した配向に近い座標が示されています。これらの間に出力されている Distance matrix (angstroms): にはすべての原子間距離が出力されています。Standard orientation の下方に、symmetry-adapted 基底関数の情報があり、それに続いて、確認事項として重要な基底関数と電子の個数が示されています。7 basis set とは酸素の上の 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> の 5 個の基底関数と水素のそれぞれ 1 個ずつの 1s の基底関数を示しています。5 alpha electrons と 5 beta electrons は  $\alpha$  電子と  $\beta$  電子とが 5 個ずつあることを意味しています。その下には核間反発エネルギーが出力されています。Closed shell SCF: から下が SCF 計算を示しています。繰り返し計算を 6 回行って収束した結果が SCF Done: に出力されています。

SCF Done: E(RHF) = -74.9659011699	A.U. after 6 cycles
-----------------------------------	---------------------

これが水分子の分子軌道法計算による全エネルギーです。単位は、a.u. すなわち atomic unit です。hartree と呼ばれます。1 hartree は水素原子のイオン化エネルギーの二倍の値であり、我々のなじみ深い単位系では、627.50955 kcal/mol, 27.2116 eV あるいは 219474.7 cm<sup>-1</sup> になります。今の場合は 47000 kcal/mol ほどでとても大きな値ですが、電子と原子核がばらばらになった状態が 0 エネルギーになっているためです。Axes restored to original set に続いて分子構造にかかる力の計算がはじまります。30 行ほど下には、Maximum Force などの項目が並んでおり、Converged? の部分がすべて YES になっています。これは、あらかじめ予定されていた閾値（しきい値）が達成されて構造最適化計算が終了したことを意味しています。その下の Optimized Parameters には最終的な構造パラメータが記されています。この例では、一番の酸素と二番の水素の間の距離が 0.9893 Å、一番の酸素と三番の水素の間も等しく、結合角は、100.0274° です。気相中での測定値は 104.5° です。RHF/STO-3G では定量的な正確さに欠くといえます。



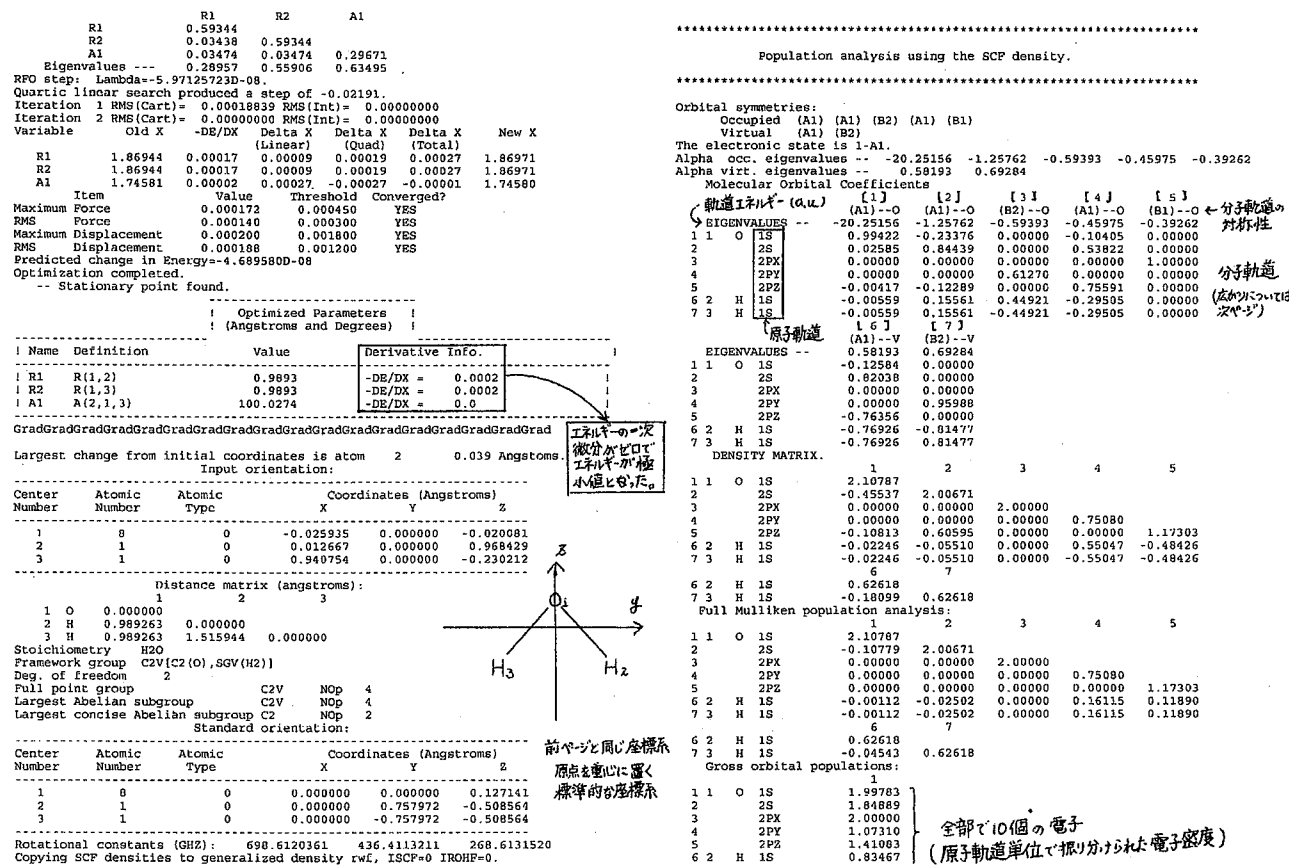


図 5-2 Gaussian 03 による水の RHF/STO-3G による構造最適化計算の出力ファイル



```

7 3 H 1S 0.83467J
Condensed to atoms (all electrons):
1 O 7.822831 0.253913 0.253913
2 H 0.253913 0.626183 -0.045425
3 H 0.253913 -0.045425 0.626183 } 全部で10個の電子
Mulliken atomic charges:
1 O -0.330657
2 H 0.165329
3 H 0.165329
Sum of Mulliken charges= 0.000000 ← 中性分子の計算
Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:
1 O 0.000000
2 H 0.000000
3 H 0.000000
Sum of Mulliken charges= 0.000000
Electronic spatial extent (au): <R**2>= 18.2666
Charge= 0.0000 electrons
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -1.7094 Tot= 1.7094
Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
XX= -6.1255 YY= -4.4856 ZZ= -5.3332
XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
XX= -0.8107 YY= 0.8292 ZZ= -0.0184
XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):
XXX= 0.0000 YYY= 0.0000 ZZZ= -0.1747 XXY= 0.0000
XXY= 0.0000 XXZ= 0.0191 XZZ= 0.0000 YYZ= 0.0000
YYZ= -0.5313 XYZ= 0.0000
Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):
XXXX= -3.2652 YYYY= -6.7321 ZZZZ= -5.2187 XXXY= 0.0000
XXXZ= 0.0000 YYYZ= 0.0000 YYZZ= 0.0000 ZZZX= 0.0000
ZZZY= 0.0000 XXYY= -1.8081 XXZZ= -1.4595 YYZZ= -1.7388
XXYZ= 0.0000 YXZ= 0.0000 ZXY= 0.0000
    
```

RHF/STO-3G による分子軌道の等高線表示 (エネルギーの単位は a.u.)

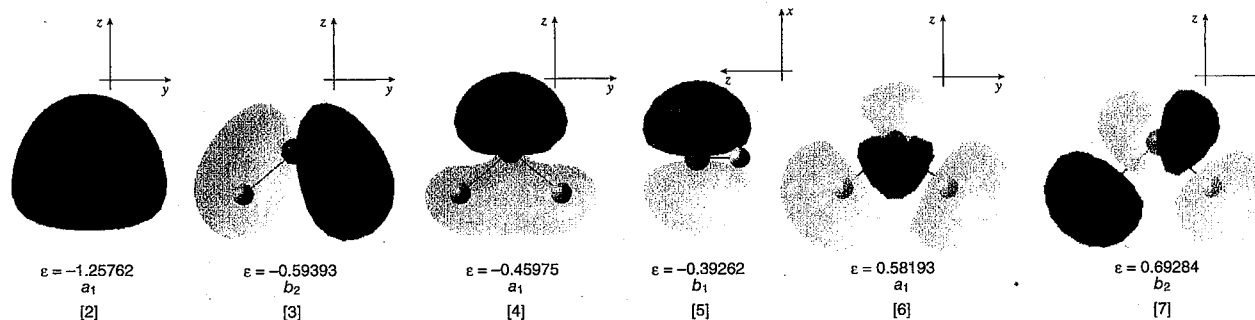


図 5-3 Gaussian 03 による水の RHF/STO-3G による構造最適化計算の出力ファイル

```

N-N= 8.907801043241D+00 E-N=-1.963553732625D+02 KE= 7.451891721432D+01
Symmetry A1 KE= 6.651718317858D+01
Symmetry A2 KE= 0.000000000000D+00
Symmetry B1 KE= 5.057462452019D+00
Symmetry B2 KE= 2.944271583728D+00
Orbital energies and kinetic energies (alpha):
1 (A1)--O -20.25156 28.66068
2 (A1)--O -1.25762 2.37599
3 (B2)--O -0.59393 1.47214
4 (A1)--O -0.45975 2.22192
5 (B1)--O -0.39262 2.52873
6 (A1)--V 0.58193 2.73982
7 (B2)--V 0.69284 2.70430
Total kinetic energy from orbitals= 7.451891721432D+01
No NMR shielding tensors so no spin-rotation constants.
Final structure in terms of initial Z-matrix:
O
H,1,R1
H,1,R1,2,T1
Variables:
R1=0.98926345
T1=100.02739415
1WINGINC-HPCVFOptVRHFYSTO-3GVH2O1YW9108AV31-Jan-2006Y0YVWP RHF/STO-3G
OPT FOR=FULL GFINDUTYWater molecule: geometry optimization 6/4YV0,1Y
O,-0.1005290795,0.,-0.07783793VH,-0.0619270901,0.,0.9106720871VH,0.866
1597272,0.,-0.287968647YVVersion=Su64S-G03RevC.02YState=1-A1VHF=-74.96
59012VRMSD=5.873e-11VRMSF=1.061e-04VDipole=0.5317657,0.,0.411737VPG=C0
2V [C2(O1),SGV(H2)]VW
At the touch of love, everyone becomes a poet.
-- Plato
Job cpu time: 0 days 0 hours 2 minutes 26.8 seconds.
File lengths (Mbytes): RWF= 18 Int= 0 D2E= 0 Chk= 10 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 03 at Tue Jan 31 10:06:02 2006.
    
```

ミマトラスによる最適化構造

軌道の結果  
(主要な値のみ)

これらは基底関数や近似レベルを変更することによって改善することが可能です。基底関数を 6-31G\* にした RHF/6-31G\* では、105.57°，現在多用されている B3LYP/6-31G\* では 103.60° になります。Derivative Info. には残存する力が示されていますが、構造最適化終了時にはほとんど 0 になっています。以下に、最適化構造の座標と、分子軌道係数、及び Mulliken 密度解析で電子を各原子に割り当てた場合に結合状態の解析結果を与える Condensed to atoms、原子の電荷や双極子モーメントが出力されています。分子軌道係数に基づいて分子軌道をセンターに登録されたプログラム moview[18] によって等値面表示した図 5 を併せて示します。出力の最後の部分に主要な計算結果について桁数を増やした出力があります。Z マトリックスを使用した場合には、Z マトリックス指定での構造パラメータも出力されます。

#### (4) エラーに対する対処

正常に計算が終了していれば、出力ファイルの最後に図 5 のように

```
Normal termination of Gaussian 03 at Thu Mar 16 12:35:44 2006.
```

と終了時刻とともに出力がされます。

構造最適化が終了しないなどの何らかの問題が生じて終了した場合には、

```
Error termination via Lnk1e in /opt/apl/sp/g03/l502.exe.
Job cpu time: 0 days 10 hours 13 minutes 40.5 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 114 Int= 0 D2E= 0 Chk= 9 Scr= 1
```

がエラーの起こったプログラム部分とともに出力されます。この場合には l502.exe というエネルギーの計算を行うプログラムで問題が起きたこと、この直前の出力からエネルギーが収束しなかったということがわかります。

ときには、出力ファイルにはまったくエラー出力がなく、qstat コマンドで確認してもジョブが実行されていないことがあります。一番多いのは、CPU 時間あるいは経過時間が指定された時間を越えてしまったというもので、この場合には、制限時間を越えてしまってジョブがキャンセルされたという内容のメールが root@sp0.cc.nagoya-u.ac.jp (Super-User) から nucc に送られていることがあります。

```
Request name: g03.cmd
Request owner: w4900Xa
Mail sent at: Sat Apr 23 14:10:13 JST 2005

Per-request elapse time limit exceeded.
Request killed.
```

図 6 制限時間を越えたジョブのキャンセルを知らせる電子メール

また、スクリプトファイルの一行目で -eo に続けて指定したエラー出力ファイルになんらかのエラーの痕跡が残されていることがあります。FORTRAN の実行エラーが大量に出力されている場合には、問題の特定が困難なこともよくあります。単にメモリーやディスクの指定量が小さす

ぎて出力エラーが出ているのであれば、これらを大きくするのがひとつの解決法ですが、プログラムのバグの場合もあるので、どうしても原因がわからない場合にはIT相談に持ち込んでください。いずれにせよ、異常終了した場合には、異常終了の直前からさかのぼっていったって問題の原因を探します。

#### 【より進んだ使用法】

長時間ジョブなどで、終了時刻が予想しにくい場合にはジョブ終了時にnuccにメールを送信することができます。スクリプトファイルの一行目に-me オプションを付け加えます。

```
# @$-q p8 -eo -o g03p.err -lT 100:00:00 -lp 8 -me
```

ジョブが終了すると以下のようなメールが送られてきます。

```
Request name:   g03.cmd
Request owner:  w4900Xa
Mail sent at:   Thu Mar 16 15:37:20 JST 2006

Request exited normally.

_Exit() value was: 0.
```

図7 ジョブの正常終了を知らせる電子メール

#### V. まとめ

今回は、Gaussian 03 を利用した電子状態の計算の研究の上での位置づけと注意事項について説明を行いました。もっとも直感的でわかりやすい構造計算をとりあげ、水の構造最適化を例にして、Gaussian 03 による分子軌道法計算の一連の手続きについて具体的に解説しました。入力データの作成、HPC2500 による計算の実行法、出力データの扱い、エラーの対処法について示しました。次回は、便利な構造指定方法であるZマトリックスの解説と、基底関数についての解説を行います。

#### 参考文献

- (1) 日本化学会編, "実験化学講座 12" 第五版, 丸善, 2004 年
- (2) 山辺 信一, 和佐田 裕昭, 筒井 祐子: "分子軌道法計算 - Gaussian94 を利用して - (その1)", 名古屋大学大型計算機センターニュース, Vol. 29, No. 1, 19-38 (1998)
- (3) 和佐田 裕昭, 筒井 祐子, 山辺信一: "分子軌道法計算 - Gaussian94 を利用して - (その2)", 名古屋大学大型計算機センターニュース, Vol. 29, No. 2, 88-114 (1998)
- (4) 筒井 祐子, 山辺 信一, 和佐田 裕昭: "分子軌道法計算 - Gaussian94 を利用して - (その3)", 名古屋大学大型計算機センターニュース, Vol. 29, No. 3, 197-215 (1998)
- (5) 山辺 信一, 和佐田 裕昭, 筒井 祐子: "分子軌道法計算 - Gaussian94 を利用して - (その4)", 名古屋大学大型計算機センターニュース, Vol. 29, No. 4, 277-293 (1998)

- (6) 山辺 信一, 和佐田 裕昭, 筒井 祐子 "分子軌道法計算 - Gaussian94 を利用して - (その5)", 名古屋大学大型計算機センターニュース, 1999 年, Vol. 30, No. 1, 16-38 (1998)
- (7) 和佐田（筒井）祐子, 和佐田 裕昭, 山辺 信一: "分子軌道法計算 (その6) - Gaussian98 を利用して - "名古屋大学大型計算機センターニュース, Vol. 31, No. 3, 195-213 (2000)
- (8) 和佐田（筒井）祐子: "分子軌道法計算 (その7) - Gaussian03 による金属錯体の計算 - ", 名古屋大学情報連携基盤センターニュース, Vol. 3, No. 3, 179-193 (2004)
- (9) P. Atkins, R. Friedman "Molecular Quantum Mechanics", 第四版, Oxford University Press, New York, 2005 年
- (10) 藤永 茂, 「入門 分子軌道法 - 分子計算を手がける前に - 」, 講談社 1990 年
- (11) A. Szabo, N. S. Ostlund "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Dover, 1996. 邦訳 大野 公男, 望月 祐志, 阪井 健男 訳「新しい量子化学 - 電子構造の理論入門 - 」上・下, 東京大学出版会, 1987 年
- (12) M. Springborg "Methods of Electronic-Structure Calculations From Molecules to Solids", John Wiley & Sons, New York, 2000
- (13) K. Raghavachari, J. B. Anderson J. Phys. Chem. 100, 12960-12973 (1996)
- (14) M. Head-Gordon J. Phys. Chem. 100, 13213-13225 (1996)
- (15) [http://www.gaussian.com/g\\_ur/g03mantop.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/g03mantop.htm) を参照のこと
- (16) Å. Frisch, M. J. Frisch, G.W. Trucks "Gaussian 03 User's Reference", Gaussian, Inc. (2003)
- (17) 和佐田（筒井）祐子: "並列 Gaussian98 による効率的な分子軌道法計算 - 汎用計算サーバを利用して - ", 名古屋大学大型計算機センターニュース, Vol. 32, No. 3, 192-203, 名古屋大学大型計算機センター (2001)
- (18) 高橋 一郎, 和佐田 裕昭, 筒井 祐子: "分子軌道可視化プログラム moplplot 及び moview の紹介", 名古屋大学大型計算機センターニュース, Vol. 29, No. 4, 294-314 (1998)

(わさだ (つつい) ゆうこ: 名古屋市立大学システム自然科学研究科)

(わさだ ひろあき: 岐阜大学地域科学部)

サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト資料

## 量子化学入門（コンピュータ計算と化学実験）

### 理論編（その3）

### 分子の座標を指定する方法

- ・XYZ座標を使う方法。
- ・分子内座標を使う方法。

多くの分子軌道法計算プログラムでは、どちらの方法も使用できますが、化学反応などを考える場合、分子構造と直接結びついた分子内座標を使った方が便利です。この分子内座標は「Z-マトリックス」と呼ばれ、【結合長】、【結合角】、【二面角】の三種類の構造パラメータを用いて分子構造を指定するようになっています。

次のページ以降の図を参照して理解するようにして下さい。また、分子模型を使うことは非常に効果的です。

#### 【結合長】

分子内に存在するある原子と別の原子の間の距離。

#### 【結合角】

分子内にある異なる三個の原子によってつくられる角度。

#### 【二面角】

分子内にある異なる四個の原子によってつくられる二枚の面がつくる角度。

結合長と結合角は、単純なので容易に理解できると思いますが、二面角は原子によって作られる面のなす角度ですから、直感的にややわかりにくく、慣れるまでは扱いにくいことが多いと思います。そこで、二面角を理解するために、分子模型を作って、具体的に二面角を計りながら理解を深めることが大切です。

たとえば、図の分子 ABCD があったとします。この分子内の原子には、図のように仮想的な番号 1、2、3、4 をつけておきます。（つけたとして記憶しておいて下さい。）このとき、二面角は次のようにすれば測定することができます。

(1) 3番目の原子 C と 2番目の原子 B が重なって見えるようにします。ただし、必ず C を手前に、B を奥にするようにせねばなりません。

(2) そのとき、1番目の原子 A と 4番目の原子 D がなす角度を分度器で測定します。

(3) 測定した角度は、原子 A を基準にして、原子 D が時計回りの方向にあるなら+を、反時計回りの方向になるなら-をつけます。

Z-マトリックスを使って分子座標を指定する具体的な手順

図で用いている例としての分子、ABCD を使って、Z-マトリックスを指定してみましょう。まずは分子模型を作ってみて下さい。

- (1) 基準となる原子を指定する。この原子を1番として、以下番号をふります。

A

- (2) 二番目の原子 B を基準原子 A を使って指定します。

A

B      1      R1

(解説) 二番目の原子 B は、基準原子 A (1番原子) と結合していて、その結合長が R1 オングストロームです。

- (3) 三番目の原子 C を基準原子 A、二番目の原子 B を使って指定します。

A

B      1      R1

C      2      R2      1      T1

(解説) 三番目の原子 C は、二番目の原子 B と結合しており、その結合長が R2 オングストロームです。そして、結合角  $\angle 3-2-1$  が T1 度です。

- (4) 四番目の原子 D を基準原子 A、二番目の原子 B、三番目の原子 C を使って指定します。

A

B      1      R1

C      2      R2      1      T1

D      3      R3      2      T2      1      D1

(解説) 四番目の原子 D は、三番目の原子 C と結合しており、その結合長が R3 オングストロームです。そして、結合角  $\angle 4-3-2$  が T2 度です。さらに、二面角  $4-3-2-1$  が D1 度です。

- (5) もし、四個以上の原子がある場合は、(4) の作業を繰り返して下さい。

(6) 直線分子などで、うまく二面角を指定できない場合は、ダミー原子 X を適宜使用してもよいことになっています。

## 【実習問題】

以下の分子のZ-マトリックスを作成して下さい。

- (1)  $\text{H}_2\text{O}$  : 水
- (2)  $\text{NH}_3$  : アンモニア
- (3)  $\text{C}_2\text{H}_4$  : エチレン
- (4)  $\text{C}_2\text{H}_6$  : エタン
- (5)  $\text{CH}_4$  : メタン
- (6)  $\text{C}_6\text{H}_6$  : ベンゼン

分子模型を利用して、Z-マトリックスを考えてみて下さい。できたら、他の人と比較して下さい。なお、Z-マトリックスの作り方は一種類だけではないかも知れないので、他の人と異なっていても間違いとは限りません。

分子構造の指定ができれば、それを使って具体的な分子軌道法計算を行います。Gaussian03 の使用法は、講師が個別に説明をします。

Gaussian03 の入力データは、例1から例3までに示したものです。これを簡単に説明します。

(1) #行には、計算に用いる波動関数、計算内容、出力内容などを指定します。たとえば、RHF/STO-3G は、RHF/STO-3G という波動関数を使用して計算することを意味しています。（これには様々なものがあるので、個別に講師に質問して下さい。）OPT は、分子構造を最適化することを意味します。POP=FULL は、計算結果の出力に際して、波動関数データを全て出力することを意味します。

(2) #行の次は、必ず一行だけ空白行を入れて下さい。これは、Gaussian03 がそのようにプログラムされていることに由来するもので、特に根拠はありません。

(3) タイトル行として、必ず何かを記入して下さい。好きなコメントを記入して結構です。（たとえば、日付など。）

(4) 分子の電荷とスピン多重度を指定して下さい。分子の電荷は、計算しようとする対象が中性なのか、正に帯電しているのか、負に帯電しているのかなどを意味しています。今日、対象とする分子は、全て中性です。スピン多重度は、電子が持つ特殊な性質に由来するもので、高校生のレベルをはるかに超えるものです。今日のところは、そのようなも



のがある<sup>6</sup>とだけ理解しておいて下さい。

(5) Z-マトリックスを記入して下さい。

(6) Z-マトリックスの後に、必ず一行だけ空白行を入れて下さい。

(7) Z-マトリックス内では、変数として指定してあった結合長、結合角、二面角に具体的な数値を指定して下さい。必ず実数として記入せねばなりません。（整数はダメ）

(8) 最後に一行以上の空白行を必ず入れておくことが大切です。（コンピュータシステムによっては必要ない場合もありますが、一応空白行を入れてくことがポイントです。）

このようにして、データを作成できたら、計算を実行します。

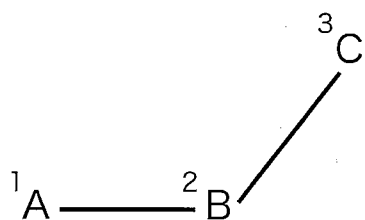
## Z-マトリックス

### (1) 結合長



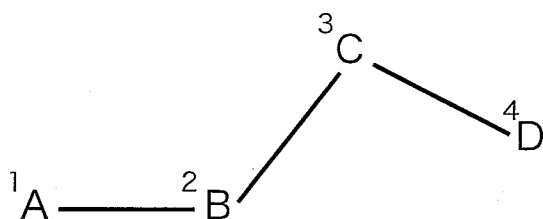
原子 B と原子 A の距離 ( $R_{2-1}$ ) が結合長。

### (2) 結合角 ( $0 \sim 180$ 度)



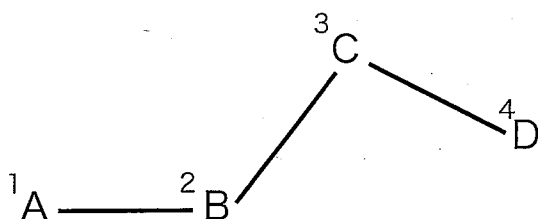
原子 C、B、A によって作られる角度 ( $\angle_{3-2-1}$ ) が結合角。

### (3) 二面角 ( $-180 \sim 180$ 度)

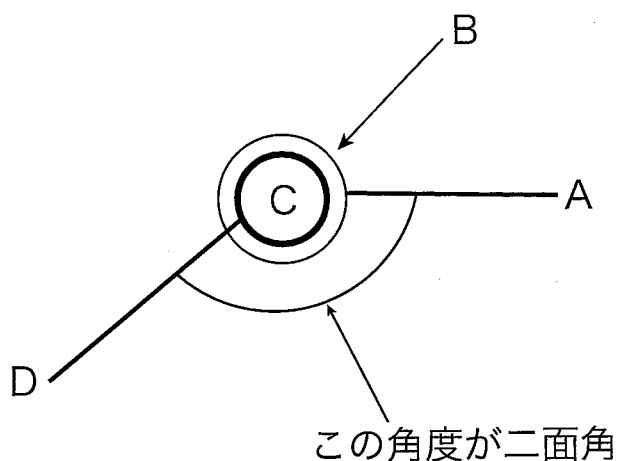


原子 D、C、B によって作られる平面と、原子 C、B、A によって作られる平面を考えて、これら二つの平面がなす角度が二面角。

## 二面角の決定方法



上記の分子を、C から B を見通すようにする。(下図)

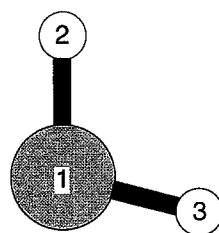


二面角を分度器を用いて測定し、D が A に対して時計回りの位置にあれば+、反時計回りの位置にあれば-をつける。

## 練習問題 1 水の構造最適化計算

```
# RHF/STO-3G OPT=Z-MATRIX POP=FULL  
  
water molecule : geometry optimization  
  
O 1  
O  
H 1 R1  
H 1 R1 2 T1  
  
R1 0.958  
T1 104.5
```

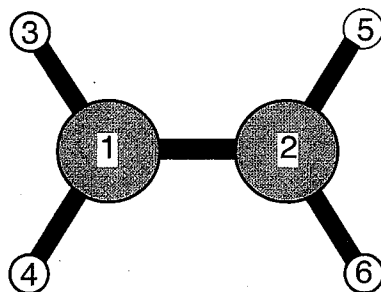
構 造



## 練習問題2 エチレンの構造最適化および分子軌道の出力

```
%chk=C2H4.chk  
# RHF/STO-3G OPT=Z-MATRIX IOP(2/16=1)  
  
ethylene : geometry optimization  
  
0 1  
C  
C 1 R1  
H 1 R2 2 T1  
H 1 R2 2 T1 3 D1  
H 2 R2 1 T1 3 D2  
H 2 R2 1 T1 5 D1  
  
R1 1.3  
R2 1.09  
T1 120.0  
D1 180.0 F  
D2 0.0 F
```

構造



## 練習問題 3 アンモニアの反転反応における遷移状態の構造最適化

```

%mem=6000000
%chk=NH3.chk
# RHF/STO-3G OPT=Z-MATRIX

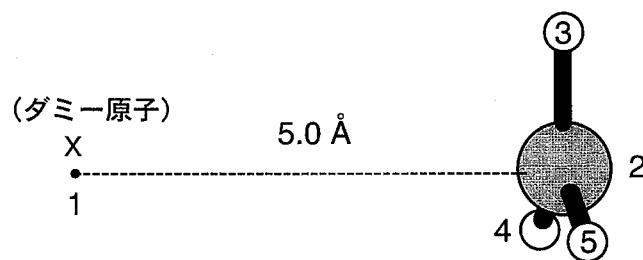
Ammonia molecule : geometry optimization, transition state

O 1
X
N 1 5.0
H 2 R1 1 T1
H 2 R1 1 T1 3 D1
H 2 R1 1 T1 3 -D1

R1 1.0
T1 90.0 F
D1 120.0 F

```

構 造



サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト資料

## 量子化学入門（コンピュータ計算と化学実験）

# 理論編（その4）

## SPP 研究課題

以下の課題から数個を選んで研究して下さい。また、レポートはグループごとに作成して下さい。

◎ 計算にあたっての注意点：計算結果（計算機実験の生データ）を得た後、次に進むようにすると効率がよいと思います。グラフ作成、グループでの考察など、計算結果が得られた後に行う本来の研究作業は、まず2～3個以上の計算結果が得られてから取りかかるとよいでしょう。

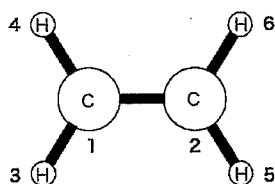
### 課題1

#### エチレンの構造最適化

##### 【目的】

##### 最適化構造の決定

##### 【方法】



- (1) エチレンの構造を、RHF/STO-3G、B3LYP/6-31G\*、MP2/6-31G\* レベルで最適化する。
- (2) 結果の構造パラメータ（結合長、結合角、二面角）と、最終のエネルギーを調べ、ノートに記載する。
- (3) 結果に関する考察を行い、レポート作成する。

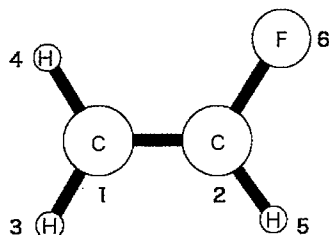
### 課題2

#### フルオロエチレンとエチレンの構造の比較

##### 【目的】

それぞれの分子の最適構造を求め、特に結合角の違いを比較して考察する。

##### 【方法】



- (1) エチレンとフルオロエチレンのそれぞれに関して、RHF/STO-3G レベル、RHF/6-31G\* レベル、RHF/6-31G\*\* レベル、RHF/6-31+G\* レベル、RHF/6-31++G\*\* レベル、MP2/STO-3G レベル、MP2/6-31G\* レベル、MP2/6-31G\*\* レベル、MP2/6-31+G\* レベル、MP2/6-31++G\*\* レベル、CCSD/STO-3G レベル、CCSD/6-31G\* レベル、CCSD/6-31G\*\* レベル、CCSD/6-31+G\* レベル、CCSD/6-31++G\*\* レベルで最適化構造を決定する。
- (2) 対応する構造パラメータ（結合長、結合角、二面角）に関する比較表を作成する。
- (3) 特に結合角に注目して、両方の分子の違いを指摘、考察し、レポートを作成する。



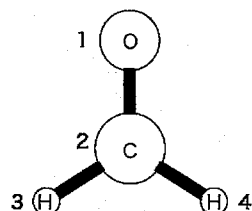
### 課題3

ホルムアルデヒドのエネルギーに対する波動関数の違いの影響の研究。

【目的】波動関数が異なると、計算された最終のエネルギーが変わることを調べる。

【方法】

(1) ホルムアルデヒドの構造を、RHF/STO-3G 波動関数レベルで決定する。



(2) (1) で確定した分子構造を使って、今度は RHF/6-31G\* レベル、RHF/6-31G\*\* レベル、RHF/6-31+G\* レベル、RHF/6-31++G\*\* レベル、MP2/STO-3G レベル、MP2/6-31G\* レベル、MP2/6-31G\*\* レベル、MP2/6-31+G\* レベル、MP2/6-31++G\*\* レベル、CCSD/STO-3G レベル、CCSD/6-31G\* レベル、CCSD/6-31G\*\* レベル、CCSD/6-31+G\* レベル、CCSD/6-31++G\*\* レベルで計算して、エネルギーを比較した表を作成する。

(3) 結果のエネルギーに関して、どのような傾向がみられるかを考察してレポートを作成する。

### 課題4

ホルムアルデヒドの構造に対する波動関数の違いの影響の研究。

【目的】波動関数が異なると、理論的に予言される分子構造がどのように変化するかを調べる。

【方法】

(1) ホルムアルデヒドの分子構造を、RHF/STO-3G レベル、RHF/6-31G\* レベル、RHF/6-31G\*\* レベル、RHF/6-31+G\* レベル、RHF/6-31++G\*\* レベル、MP2/STO-3G レベル、MP2/6-31G\* レベル、MP2/6-31G\*\* レベル、MP2/6-31+G\* レベル、MP2/6-31++G\*\* レベル、CCSD/STO-3G レベル、CCSD/6-31G\* レベル、CCSD/6-31G\*\* レベル、CCSD/6-31+G\* レベル、CCSD/6-31++G\*\* レベルで最適化計算して、それぞれの最終最適化構造での構造パラメータ（結合長、結合角、二面角）を比較した表を作成する。

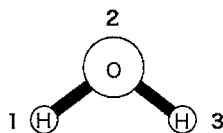
(2) 結果の構造パラメータをよく見て、どのような傾向がみられるかをグループで考察してレポートを作成する。

### 課題5

水の分子構造に対する波動関数の違いの影響の研究。

【目的】、【方法】はホルムアルデヒドの場合と同じ。

(1) 結果に関する考察を行い、レポートを作成する。



## 課題6

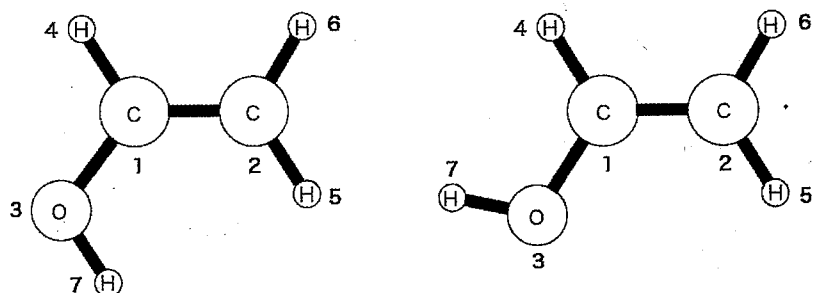
ビニルアルコールのコンフォメーションの違いと、エネルギーの関係についての研究。

## 【目的】

コンフォメーションとエネルギーの関係を比較考察する。

## 【方法】

(1) 図に示したビニルアルコールの二つのコンフォメーションに関して、RHF/STO-3G レベル、



RHF/6-31G\* レベル、RHF/6-31G\*\* レベル、RHF/6-31+G\* レベル、RHF/6-31++G\*\* レベル、MP2/STO-3G レベル、MP2/6-31G\* レベル、MP2/6-31G\*\* レベル、MP2/6-31+G\* レベル、MP2/6-31++G\*\* レベル、CCSD/STO-3G レベル、CCSD/6-31G\* レベル、CCSD/6-31G\*\* レベル、CCSD/6-31+G\* レベル、CCSD/6-31++G\*\* レベルで最適化をおこなう。

(2) 得られた結果を比較するための表を作成する。

(3) (2) の表を見て、どちらのコンフォメーションがより安定かに注目して考察を行い、レポートを作成する。

## 課題7

エタンの分子内回転のポテンシャルエネルギー曲線の研究

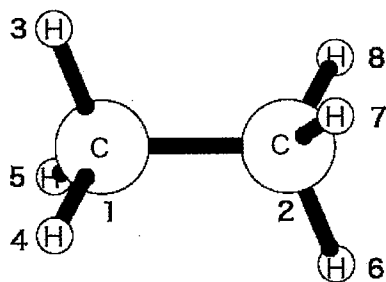
## 【目的】

エタン中のメチル基の分子内回転障壁を算出すること。

## 【方法】

(1) エタン分子中のメチル基の回転を扱うことができるように、図に示したZ-マトリックスを作成する。

(2) 二面角 D3 を 0.0 度から 180.0 度まで 5.0 度ずつ変化させながら、RHF/STO-3G レベル、RHF/6-31+G\*\* レベル、MP2/6-31+G\*\* レベル、CCSD/6-31+G\*\* レベルで最適化をおこなう。



(3) 最も低いエネルギー周辺をスタートポイントとして、構造の完全最適化を行い、各波動関数レベルでの最も安定な分子構造を決定する。

(4) (3) で得られた各波動関数レベルでの最安定構造を基準にして、(2) で求めた構造の相対エネルギーを電卓で計算する。

(5) (4) で求めた相対エネルギーを、kcal/mol 単位に変換するために、627.50955 を掛ける。

- |   |   |    |   |    |   |    |
|---|---|----|---|----|---|----|
| C |   |    |   |    |   |    |
| C | 1 | R1 |   |    |   |    |
| H | 1 | R2 | 2 | T1 |   |    |
| H | 1 | R3 | 2 | T2 | 3 | D1 |
| H | 1 | R4 | 2 | T3 | 3 | D2 |
| H | 2 | R5 | 1 | T4 | 3 | D3 |
| H | 2 | R6 | 1 | T5 | 6 | D4 |
| H | 2 | R7 | 1 | T6 | 6 | D5 |

(2) (1)の結果の考察を行い、レポートを作成する。

## 演習問題 10

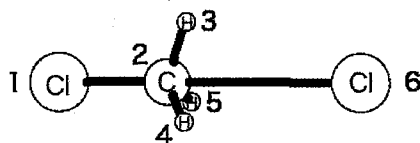
## クロロメタンの SN2 置換反応の研究

## 【目的】

クロロメタンと塩化物イオンの置換反応を調べる。

## 【方法】

- (1) クロロメタンと塩化物イオンからなる系の Z-マトリックスを作成する。
- (2) (1) で作成した Z-マトリックスの適当な構造パラメータを変化させて、RHF/STO-3G レベル、RHF/6-31++G\*\* レベル、MP2/6-31++G\*\* レベルで計算を行う。
- (3) 相対エネルギーを変化させた Z-マトリックス中の構造パラメータに対してプロットしたグラフを作成する。
- (4) (3) で作成したグラフをもとにして、置換反応についての考察を行い、レポートを作成する。



※注意事項：演習問題の系では電荷を、-1 とすること。

## ★全般的な注意事項

- (1) C-C 結合長および C-O 結合長の初期値は、1.3 ~ 1.5 Å の範囲に設定するとよい。
- (2) C-H 結合長および O-H 結合長の初期値は、1.0 Å 程度に設定するとよい。
- (3) その他の結合長は、図中の結合の長さを定規で測定して、(1) または (2) のデータから比例計算で推測すること。
- (4) 結合角の初期値は、図の結合角を分度器で測定して推測すること。
- (5) 二面角の初期値は、粘土で分子模型を作成し、分度器で測定して推測すること。
- (6) 分子構造の最適化計算にあたっては、OPT=Z-MATRIX オプションを指定すること。
- (7) 演習問題 7、9、10 を行う前に、指導者に申し出て下さい。

## 手作業による分子軌道の描き方の参考資料

手作業による分子軌道の描画は文献 16 を参考に実施した。手順の詳細については文献 16 を参照のこと。

## コンピュータによる分子軌道の描き方資料

## 研究室の Macintosh から moview を使用する

(1) X11 を起動し、以下のコマンドを実行する。

```
% xhost 133.6.1.153
133.6.1.153 being added to access control list
```

(2) ssh で名大の hpc にログインする。

```
[ywasada:~] ywasada% ssh -l w49107a 133.6.1.153
Trying 133.6.1.153...
Connected to 133.6.1.153.
Escape character is '^['.

SunOS 5.9

login: w49107a
Password:
Last login: Wed Jun 21 19:04:15 from 202.35.193.129
Sun Microsystems Inc. SunOS 5.9 Generic May 2002
Terminal Type(Default is vt100):
hpc%
```

(3) Macintosh の IP アドレスを使用して DISPLAY 変数を設定する。

```
hpc% setenv DISPLAY 133.66.97.32:0.0
```

(4) moview を起動する。

```
hpc% moview C2H4
```

## 使用条件

- Mac OS X (10.2 以降、ただし、セキュリティの観点から 10.3 以降が望ましい) である。
- Apple 提供の X11 がインストールされている (10.3 では 3 枚目の CD にあるパッケージからインストールします)。
- ディスプレイの色数は 1670 万色 (ディスプレイの設定で確認のこと)。
- X11 の外部アクセスが許可されている (TCP および UDP:6000~6063 ポートを解放する)



## moview による動画の作成

moview で GFA ファイルを作成し、Windows パソコン上での 3D AVS Player を用い、様々な角度から分子構造や分子軌道を眺めます。

### (A) gfa ファイルの作成

- (1) 「Control Window」の「Capture (Geometry)」を選択する。
- (2) 「MultiWindowApp」ウィンドウの「Capture Controls」の「Inactive」を「Capture」にする。
- (3) 「Capture Controls」の「Record」をクリックする。
- (4) 「Capture Controls」の「Capture」を「Inactive」に戻す。
- (5) 「Output Controls」の「Animation File」のファイル名を指定し、Return キーを押す。

### (B) gfa ファイルの取得

- (1) コマンドプロンプトの起動：

Windows の「スタートメニュー」から「コマンドプロンプト」を選ぶ。

- (2) 「マイ ドキュメント」フォルダへの移動：

コマンドプロンプトのウィンドウに太字の内容を入力して return キーを押す。

```
C:\¥Documents and Settings¥和佐田祐子> cd "My Documents"
```

- (3) ftp(File Transfer Protocol)コマンドを起動して、計算機センターに接続する。

コマンドプロンプトのウィンドウに太字の内容を入力して return キーを押す。

```
C:\¥Documents and Settings¥和佐田祐子¥My Documents>ftp 133.6.1.153
Connected to 133.6.1.153.
220 hpc FTP server ready.
User (133.6.1.153:(none)): w49107a ← ユーザー名
331 Password required for w49107a.
Password:
230 User w49107a logged in.
ftp>
```

- (4) ファイルをパソコン側に受け取る。

```
ftp> bin ← バイナリモード
200 Type set to I.
ftp> mget *.gfa ← 拡張子 gfa のファイルを転送
200 Type set to I.
mget water.gfa? y ← 転送を行う
200 PORT command successful.
150 Opening BINARY mode data connection for water.gfa (204154 bytes).
226 Transfer complete.
ftp: 204154 bytes received in 0.52Seconds 391.85Kbytes/sec.
mget ethylene.gfa? y ← 転送を行う
200 PORT command successful.
150 Opening BINARY mode data connection for ethylene.gfa (287017 bytes).
226 Transfer complete.
ftp: 287017 bytes received in 0.49Seconds 584.56Kbytes/sec.
ftp> quit ← ftp を終了
```

```
221-You have transferred 491171 bytes in 2 files.  
221-Total traffic for this session was 5530244 bytes in 2 transfers.  
221-Thank you for using the FTP service on hpc.  
221 Goodbye.
```

```
C:\Documents and Settings\和佐田祐子\My Documents>
```

### (C) 3D AVS Player の使用

#### 起動：

- (1) Windows の「スタートメニュー」の「マイ ドキュメント」をクリックし、ファイルのリストを表示する。
- (2) 表示したいファイルをダブルクリックする。

#### 表示位置の変更：

- (1) 表示されている分子をマウスでドラッグする。

#### 特定の角度で図を保存する：

- (1) 「コントロールパネル」ボタンをクリックし、コントロールパネルウィンドウを表示する。
- (2) 「キャプチャ」タグをクリックし、「画像保存」ボタンをクリックする
- (3) 「ファイルの種類」を JPEG ファイルにし、ファイル名を入力する。
- (4) 「保存」ボタンを押す。

#### 終了する：

- (1) 「コントロールパネル」ボタンをクリックし、コントロールパネルウィンドウを表示する。
- (2) 「終了」ボタンを選ぶ。
- (3) 「3D AVS player を終了しますか?」のダイアログボックスで「はい」を選ぶ。